

Darstellung und Spaltung
von β -Hydroxy-phenylazo-alkanen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Arnt Kempmann

aus Rheine/Westf.

Marburg 1967

Darstellung und Spaltung von β -Hydroxy-phenylazo-alkanen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Arnt Kempmann

aus Rheine/Westf.

Marburg 1967

Kleinoffsetdruck: Görich & Weiershäuser, Marburg



Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Philipps-Universität Marburg (Lahn)

als Dissertation angenommen: 24. 10. 1967

Tag der mündlichen Prüfung : 1. 11. 1967

Berichterstatter : Professor Dr. E. Pfeil

Mitberichterstatter: Professor Dr. W. Kirmse

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. E. Pfeil,

danke ich herzlich für seine freundliche
Unterstützung bei dieser Arbeit, die viel-
seitigen Anregungen und seine persönliche
Förderung.

INHALTSVERZEICHNIS

A. <u>THEORETISCHER TEIL</u>	1
I. Einleitung	
Kupplung von Diazoniumsalzen mit Olefinen nach H.Marxmeier	1
II. Hydrazonbildung durch Isomerisierung	4
III. Hydrazonbildung durch Spaltung	7
1. α -Carbonyl-azoverbindungen	7
2. β -Hydroxy-nitroazoverbindungen	9
IV. Reaktion von Hydrazinen mit Epoxyden in der Literatur	10
V. Synthese und Eigenschaften von Phenyl- hydrazino-alkoholen	12
VI. Versuche zur Synthese von kernnitrierten Phenylazo-alkoholen	15
VII. Strukturaufklärung	18
VIII. Oxydation der Hydrazino- zu Azoalkoholen	20
IX. Spaltung von Phenylazo-alkoholen	21
1. Versuche unter Zusatz von Zimtaldehyd	21
2. Versuche unter Zusatz von DNP	23
a) Identifizierung und Trennung der Spaltprodukte	23
b) Wahl des Lösungsmittels	26
3. Versuche ohne Zusatz von DNP	27

4. Übersicht über gespaltene Phenylazo-alkohole und ihre Spaltprodukte	28
X. Theorie des Spaltungsmechanismus	29
XI. Zusammenfassung	33
B. <u>EXPERIMENTELLER TEIL</u>	35
XII. Darstellung der β -(2-Hydroxy-alkyl)-phenylhydrazine	36
XIII. Reaktion von Phenylhydrazin mit 1-Chlorisobutenoxyd-(2,3)	41
XIV. Darstellung der 1-Phenylazo-2-hydroxy-alkane	42
XV. Konstitutionsbeweis des Hydrazoalkohols <u>18</u>	45
1. Unabhängige Synthese des Azoalkohols <u>49</u>	45
2. Reduktive Spaltung des Hydrazoalkohols <u>18</u>	47
XVI. Versuche zur Darstellung nitrierter Phenylhydrazino- und Phenylazo-alkohole	48
1. 1-Hydrazino-3-phenoxy-propanol-(2)	48
2. N-(3-Phenoxy-2-hydroxy-propyl-1)-2,4,6-trinitro-anilin	48
3. 2-Chlor-cyclohexanol	49
4. Versuche zur Umsetzung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin mit 2-Chloralkanolen	50
5. trans-2-Jodcyclohexanol	50
6. β -Formyl-2,4-dinitrophenylhydrazin	51
7. β -Formyl- α -acetyl-2,4-dinitrophenylhydrazin	51
8. Versuch zur Darstellung von β,β -Formyl-(2-hydroxy-cyclohexyl)- α -acetyl-2,4-DNP	52
9. trans-2-Amino-cyclohexanol	52
10. 2,4-Dinitroanisol	53
11. 2,4-Dinitrophenyl-hydroxylamin	53

12. 2,4-Dinitro-nitrosobenzol	54
13. Versuch zur Darstellung von 2-(2,4-Dinitrophenylazo)-cyclohexanol	54
XVII. Spaltung von Azoalkohol <u>49</u> unter Zusatz von Zimtaldehyd	55
XVIII. Spaltung von Azoalkoholen unter Zusatz von DNP	55
XIX. Papierchromatographische Trennung von 2,4-Dinitrophenylhydrazonen	56
XX. Säulenchromatographische Trennung von 2,4-Dinitrophenylhydrazonen	57
XXI. Spaltung von Azoalkohol <u>53</u> ohne Zusatz von DNP	58
C. <u>LITERATURVERZEICHNIS</u>	59



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A. THEORETISCHER TEIL

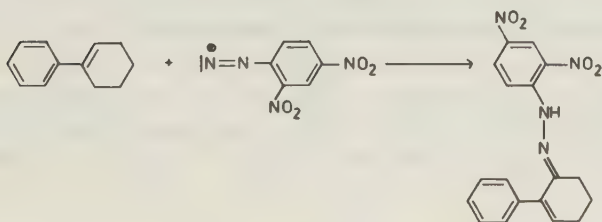
I. Einleitung

Kupplung von Diazoniumsalzen mit Olefinen nach H.Marxmeier

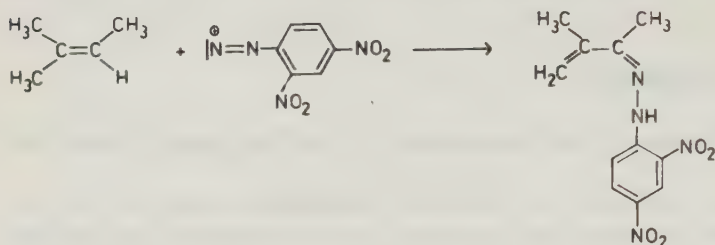
Die Azokupplung als typische elektrophile Substitution ist außer bei Phenolen und aromatischen Aminen auch bei besonders reaktiven aromatischen oder quasiaromatischen Kohlenwasserstoffen (Mesitylen, 3,4-Benzpyren, Azulen u.a.), CH-aciden Methylenverbindungen (1,3-Dicarbonylverbindungen, aliphatischen Nitroverbindungen u.a.) sowie bei aliphatisch und aromatisch substituierten cyclischen und acyclischen Olefinen bekannt.

H.Marxmeier ¹⁾ stellte im Laufe seiner Untersuchung über die Kupplung von 2,4-Dinitro-benzoldiazoniumsalz mit Olefinen fest, daß es je nach Art des eingesetzten Olefins zu zwei verschiedenen Reaktionswegen kam.

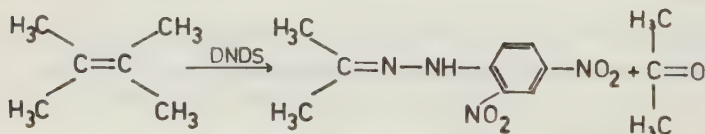
Einmal beobachtete er eine Hydrazonebildung ohne Spaltung der Doppelbindung bei aromatisch substituierten cyclischen Olefinen, wenn die zur Spaltung nötige Wasseranlagerung an das intermediär entstandene Carboniumion sterisch behindert ist,



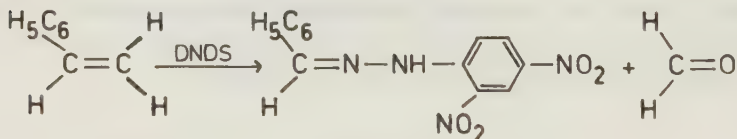
sowie bei rein aliphatisch substituierten Olefinen mit mindestens einem H-Atom am nukleophileren C-Atom.



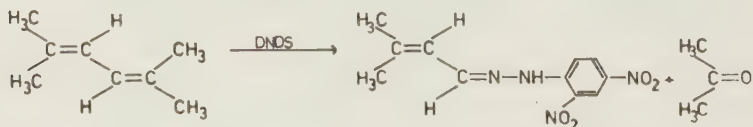
Beim zweiten Reaktionstyp kommt es zur Spaltung der Äthylenbindung unter Bildung eines 2,4-Dinitrophenylhydrazons und einer Carbonylverbindung. Voraussetzung ist, daß entweder sämtliche H-Atome an der Doppelbindung durch Alkylgruppen substituiert sind,



oder ein Benzolkern konjugiert ist



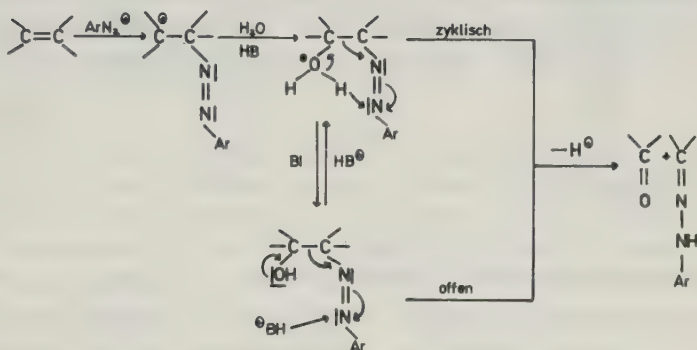
oder eine weitere Äthylenbindung konjugiert ist, wobei die 1- und 4-Stellung völlig substituiert sein müssen.



(DNDS = 2,4-Dinitrobenzoldiazoniumsalz)

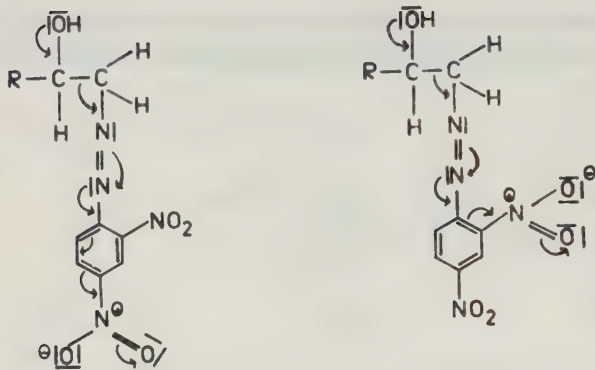
Der Mechanismus der letzten säurekatalysierten Spaltungsreaktion der Doppelbindung wurde von H.Marxmeier folgendermaßen formuliert:

SCHEMA I



Im Anschluß an diese Arbeit war es nun von Interesse, die innerhalb des Reaktionsmechanismus postulierten β -Hydroxyazoverbindungen darzustellen und ihre protonenkatalysierte Spaltung zu untersuchen, insbesondere in der alicyclischen Reihe, wo nach H.Marxmeier keine Spaltung der Doppelbindung stattfindet. Als Grund gab er in beiden Fällen sterische Hinderung des für die Spaltung nötigen Wassereintritts in die Elektronenlücke des Carboniumions an.

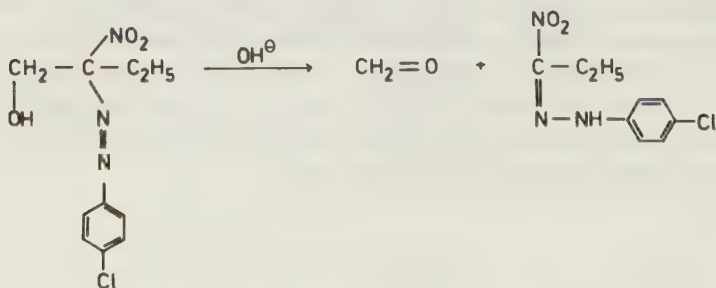
Daneben sollte gezeigt werden, inwieweit die kernsubstituierenden Nitrogruppen von essentieller Bedeutung für den Spaltvorgang waren. Sämtliche Umsetzungen, die zur Spaltung der Doppelbindung führten, wurden von H.Marxmeier mit 2,4-Dinitrobenzoldiazoniumsalz ausgeführt, so daß es denkbar wäre, daß eine Spaltung nur dann eintritt, wenn das an der Azogruppe gebundene C-Atom durch den starken Elektronensog der Dinitrophenylazogruppe genügend positiviert ist.



II. Hydrazonbildung durch Isomerisierung

Während eine C-C-Spaltung bei α -Carbonyl-phenylazoverbindungen schon seit langem bekannt ist, beispielsweise bei den Zwischenprodukten der Japp-Klingemann-Reaktion ²⁾ sowohl in der aliphatischen wie in der alicyclischen Reihe ³⁾⁴⁾, wurde eine solche Spaltung bei β -Hydroxy-phenylazoverbindungen erstmals von Jones und Kenner ⁵⁾ im Jahre 1930 und von Gochenow und Degering ⁶⁾ im Jahre 1948 beschrieben.

Die von ihnen durch Kupplung von Diazoniumsalzen mit den Natriumsalzen von Nitroalkoholen hergestellten Nitro-azoalkohole 1 waren gegen Säuren stabil, während im Alkalischen unter Abspaltung von Formaldehyd das Phenylhydrazon einer Nitrocarbonylverbindung 2 entstand.



1

2

Die Tatsache, daß die Spaltung in diesem Falle durch Alkalien bewirkt wird, zeigt, daß der Mechanismus von dem der durch Marxmeier untersuchten Reaktion verschieden ist.

Der Tendenz zur Hydrazonbildung, wie auch bei Phenylazo-nitroalkanen ⁷⁾, Phenylazo-alkanen ⁸⁾ und den Zwischenprodukten der Japp-Klingemann-Reaktion ⁹⁾ zu beobachten ist, wird prinzipiell auf zwei verschiedenen Wegen nachgegeben.

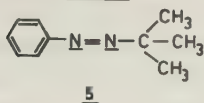
1. Fall:

Es kommt ohne Bruch einer C-C-Bindung durch Protomerie zur Hydrazonbildung. Voraussetzung für diesen Typ ist das Vorhandensein mindestens eines protomeriefähigen H-Atoms am azostickstoffgebundenen C-Atom. Nach Bellamy und Guthrie ⁸⁾ wird 2-Phenylazo-propan 3 bis zu 70% durch Säuren zu Acetonphenylhydrazon 4 isomerisiert, während 2-Methyl-2-phenylazo-propan 5 völlig unverändert zurückerhalten wird.

Isomerisierung



keine Isomerisierung

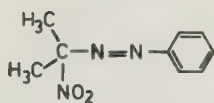


Ebenso verhalten sich Phenylazo-nitroalkane:

Isomerisierung

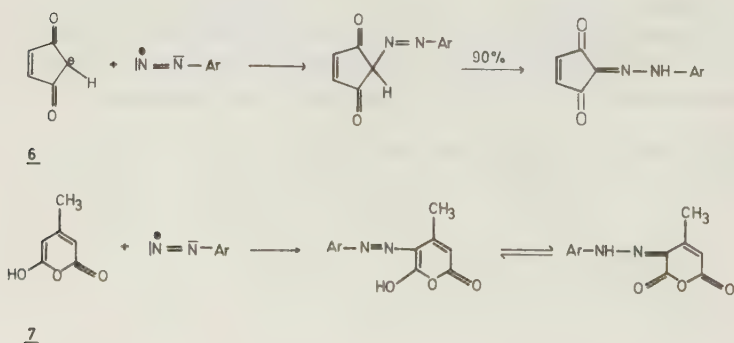


keine Isomerisierung

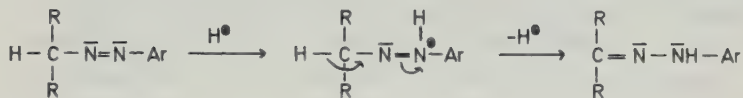


Auch bei Japp-Klingemann-Reaktionen kann es ohne C-C-Spaltung zu einer Azo-Hydrazon-Isomerisierung kommen, und zwar dann, wenn das kupplungsfähige C-Atom ein tertiäres ¹⁰⁾ oder ein durch Enolisierung tertiär gewordenenes C-Atom ¹¹⁾ ist, wie am Beispiel des Cyclopenten-3,5-dion 6 und des β -Methyl-glutaconsäureanhydrids 7 gezeigt sei.

SCHEMA II



Aus diesen Befunden geht folgender Mechanismus hervor:



III. Hydrazonbildung durch Spaltung

1. α -Carbonyl-azoverbindungen

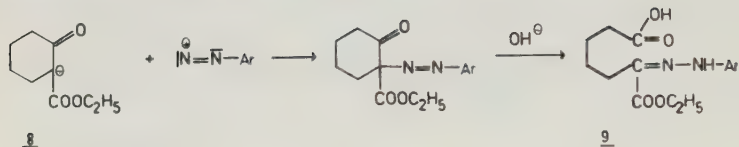
2. Fall:

Es tritt Spaltung einer C-C-Bindung ein unter Bildung einer Carbonylverbindung und eines Hydrazons. Voraussetzung für diesen Fall ist das Vorhandensein einer konjugationsfähigen Gruppierung in α -Stellung zum C-Atom am Azostickstoff. Dabei werden die Protonen entweder vom Lösungsmittel oder von zugesetzten Verbindungen mit aktiven H-Atomen geliefert.

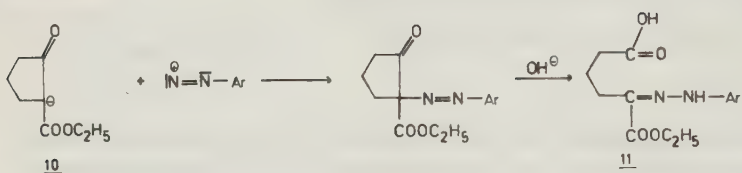
So berichteten Yao und Resnick ⁹⁾ im Laufe ihrer Untersuchungen über die Japp-Klingemann-Reaktion vor kurzem über die Isolierung der α -Carbonyl-phenylazoverbindungen, die erst bei Zusatz von Substanzen mit aktiven H-Atomen (Wasser, Äthanol, Anilin, Phenol) unter Abspaltung eines Acylrestes in die entsprechenden Hydrazone übergingen.

Im gleichen Sinne reagierten alicyclische 1,3-Dicarbonylverbindungen. Jackson und Manske ³⁾ fanden bei der Azokupplung von Benzoldiazoniumsalz mit dem Äthylester der Cyclohexanon-2-carbonsäure 8 in alkalischer Lösung das Phenylhydrazon des α -Keto-pimelinsäure-halbesters 9 (s.Schema III). Die gleiche Reaktionsweise wurde von Linstead und Wang ⁴⁾ auch am Äthylester der Cyclopentanon-2-carbonsäure 10 beobachtet, der nach der Kupplung in alkalischer Lösung in das Phenylhydrazon des α -Keto-adipinsäure-halbesters 11 zerfiel (s.Schema IV).

SCHEMA III

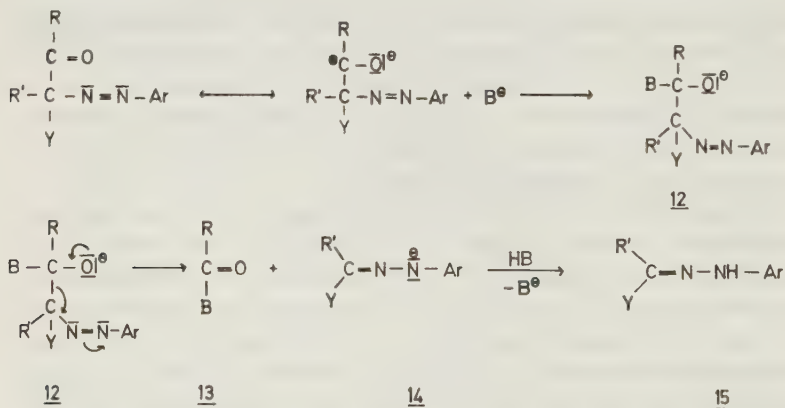


SCHEMA IV



Der Mechanismus dieser Kupplungsreaktionen unter Spaltung einer C-C-Bindung stellt sich folgendermaßen dar:

SCHEMA V



$\text{B}=\text{OH}^\ominus$, $\text{OC}_2\text{H}_5^\ominus$, $\text{Ar-NH}^\ominus$, $\text{Ar-O}^\ominus$ u.a.

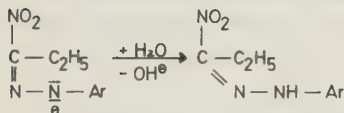
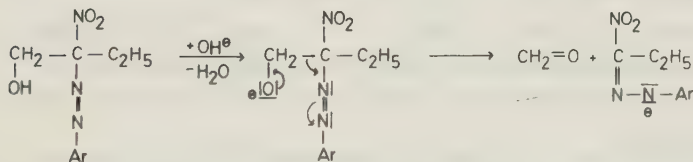
$\text{Y}=\text{COOR}$, CONH-Ar u.a.

Das durch Eintritt des Nukleophils $B^\ominus$ in die durch Aufrichtung der Carbonylgruppe entstandene Elektronenlücke gebildete Zwischenprodukt 12 stabilisiert sich durch Bruch der zentralen C-C-Bindung, unterstützt durch den Elektronensog der ungesättigten Gruppe Y, zur Carbonylverbindung 13 und einem Hydrazonanion 14, das unter Rückbildung des Anions $B^\ominus$ ein Proton aus dem Lösungsmittel zum Hydrazon 15 anlagert.

2. β -Hydroxy-nitroazoverbindungen

Von den α -Carbonyl-azoverbindungen unterscheiden sich die β -Hydroxy-nitroazoverbindungen durch die Art des Zerfalls. Während bei ersteren das Anion $B^\ominus$ der spaltungsauslösenden H-aktiven Verbindung direkt in die Spaltung eingreift und sich in einem der beiden Spaltprodukte wiederfindet (s. Formel 13 in Schema V), fungiert im Falle der β -Hydroxy-nitroazoverbindungen das effektive Teilchen lediglich als Katalysator, wie das Formelschema VI für Nitroazoalkohole zeigt.

SCHEMA VI



Hier sei nochmal darauf hingewiesen, daß die sauer katalysierte Spaltung der von mir dargestellten β -Hydroxy-phenylazo-alkane nach einem anderen Mechanismus abläuft als die der β -Hydroxy-phenylazo-nitroalkane. Letztere erwiesen sich nämlich gegen Säuren als stabil.

IV. Reaktion von Hydrazinen mit Epoxyden in der Literatur

Außer den in der Literatur ⁵⁾⁶⁾ beschriebenen nitrierten Hydroxy-azokörpern war kein einfaches β -Hydroxy-phenylazo-alkan bekannt. Der für die Synthese der Nitrohomologen verwendete Reaktionsweg konnte aber nicht auf die einfacheren Körper übertragen werden, da aliphatische Alkohole nicht mit Diazoniumsalzen kuppeln. Eine Möglichkeit zur Synthese bot sich jedoch auf dem Weg über die β -Hydroxy-phenylhydrazo-alkane an, die ihrerseits durch Anlagerung von Phenylhydrazin an Epoxyde darstellbar sein mußten.

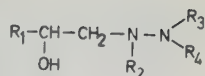
Allerdings war die Umsetzung von Arylhydrazinen mit Oxiranen in der Literatur kaum beschrieben, im Gegensatz zu der entsprechenden Reaktion des Hydrazins selbst.

Zum ersten Mal setzte S.Gabriel ¹²⁾ im Jahre 1914 ein Epoxyd mit Hydrazin um und erhielt aus Äthylenoxyd und Hydrazinhydrat β -Hydroxyäthyl-hydrazin, das er als Hydrobromid charakterisierte.

1928 beschrieb A.K.Plissow ¹²⁾ die Umsetzung von 2,5-3 Mol Äthylenoxyd mit 1 Mol Hydrazinhydrat und andererseits von 1 Mol Äthylenoxyd mit 4 Mol Hydrazinhydrat. Im ersten Fall erhielt er N,N'-Di-(β -hydroxyäthyl)-hydrazin, im zweiten β -Hydroxyäthyl-hydrazin.

Aus neuerer Zeit stammen Veröffentlichungen von G.Benoit ¹²⁾, die Äthylenoxyd, Styroloxyd und β -Methyl-styroloxyd mit Hydrazin und ein- oder mehrfach alkylierten Hydrazinen umsetzte

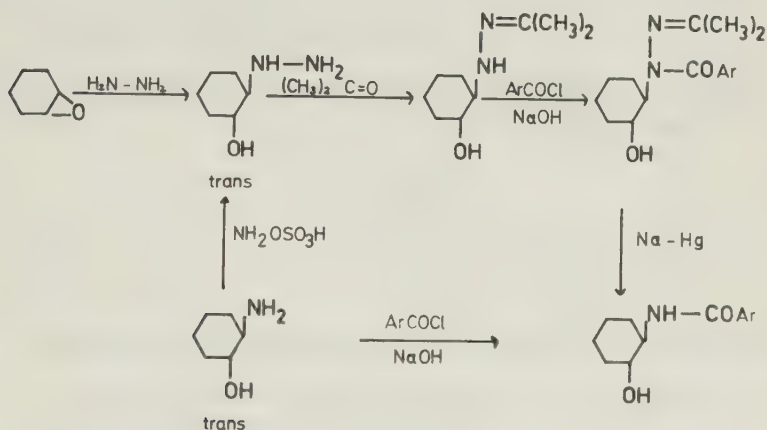
und die erwarteten β -Hydrazino-alkohole



erhielt.

Eine weitere Arbeit über β -Hydroxyalkyl-hydrazine erschien 1964. In ihr untersuchten Taguchi et al.¹³⁾ die Stereochemie der Anlagerungsreaktion von Hydrazinen an Epoxyde. Sie fanden am Beispiel des DL-trans-2-Hydroxycyclohexyl-hydrazins durch Vergleich mit dem schon seit längerem bekannten DL-trans-2-Aminocyclohexanol, daß bei der Umsetzung von Cyclohexenoxyd mit Hydrazinhydrat in 83%iger Ausbeute das trans-Isomere entsteht. An Hand folgender Reaktionsschritte wurde der Beweis geführt (s.Schema VII).

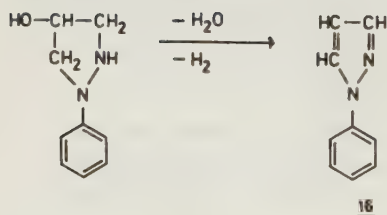
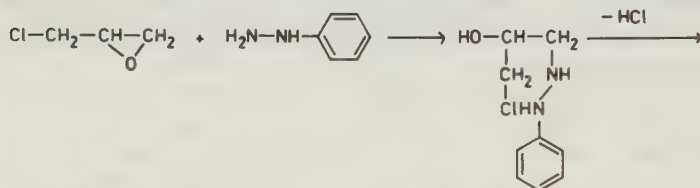
SCHEMA VII



Während also Hydrazino- sowie N-alkylierte Hydrazinoalkohole gut bekannt und meist zu chemotherapeutischen Untersuchungen in großer Mannigfaltigkeit beschrieben sind¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾, haben

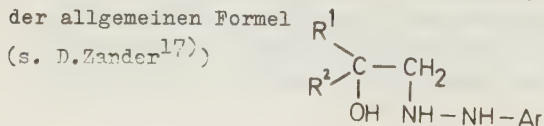
die entsprechenden aromatisch-aliphatischen Hydrazinoalkohole bis jetzt kein Interesse gefunden. Die bisher einzigen Literaturangaben über die Reaktion von Epoxyden mit Phenylhydrazin stammen von L.Balbiano ¹⁵⁾ aus dem Jahre 1887 und E.Koithner ¹⁶⁾ aus dem Jahre 1894.

L.Balbiano erhielt bei der Umsetzung von Epichlorhydrin mit Phenylhydrazin nicht den erwarteten 1-Phenyl-hydrazino-3-chlorpropanol-(2), sondern durch intramolekularen Ringschluß unter HCl-Abspaltung war es zur ausschließlichen Bildung von 1-Phenyl-pyrazol 16 gekommen.



V. Synthese und Eigenschaften von Phenylhydrazinoalkoholen

Die Umsetzung von aliphatischen und alicyclischen Epoxyden mit Phenylhydrazin im Molverhältnis 1:2 führte in 40-70%iger Ausbeute zu den entsprechenden β -Phenylhydrazino-alkoholen der allgemeinen Formel



Wie in mehreren Versuchsreihen festgestellt wurde, haben Reaktionstemperatur und -dauer sowie die Anwesenheit von Lösungsmitteln keine nennenswerte Bedeutung für die Höhe der Ausbeute, was die Gegenüberstellung mehrerer Ansätze von 3-Phenoxy-propenoxyd-(1,2) zeigt. (s.Tab.1)

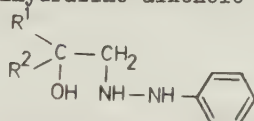
Tabelle 1

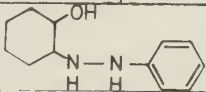
Reaktions- temp. (°C)	Reaktions- dauer (in Stdn.)	Lösungs- mittel	Ausbeute (in % d.Th.) ^x
20	144	-	36,6
120	4	-	38,2
20	792	Äth./ Wass.1:1	35,3

^x bezogen auf eingesetztes Epoxyd

Tabelle 2

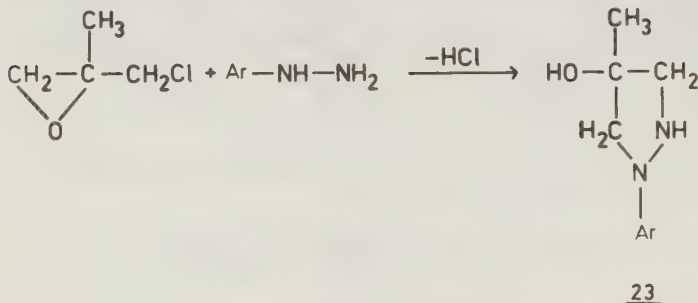
B-Phenylhydrazino-alkohole der Formel



Nr.	R ¹	R ²	Fp. (°C)	Kp. (°C/Torr)	Hydrogchl. Fp. (°C)	Ausb. (% d.Th.)
17	CH ₃	H	—	130-132/ 2,3	152-153(Z.)	69,3
18	PhO-CH ₂	H	89-90	—	—	38,2
19	C ₂ H ₅	H	—	105-107/ 0,01	152-153(Z.)	58,5
20	CH ₃	CH ₃	—	146-148/ 2,5	152-154(Z.)	62,4
21	C ₆ H ₅	H	60-61	—	137-138	75,7
22			108-109	—	—	54,5

Die dargestellten Verbindungen sind in frisch destilliertem bzw. umkristallisiertem Zustand farblose-gelbliche Substanzen, die sich beim Stehen unter Ammoniak-Entwicklung und Dunkelfärbung zu harzartigen Produkten zersetzen, Soweit sie in flüssiger Form vorlagen (17, 19, 20), wurden sie als Hydrochloride charakterisiert, die wesentlich weniger empfindlich gegen Licht und Luft sind.

Beim Versuch, chlorierte Epoxyde mit Phenylhydrazin umzusetzen, konnte nicht der entsprechende Hydrazino-alkohol, sondern neben Phenylhydrazin-hydrochlorid in 20%iger Ausbeute das 1-Phenyl-4-hydroxy-4-methyl-pyrazolidin 23 isoliert werden.



Analog erhielten Finar und Godfrey ¹⁸⁾ aus Epichlorhydrin und Phenylhydrazin das 1-Phenyl-4-hydroxy-pyrazolidin.

H.Marxmeier hatte seine Arbeiten insgesamt nur mit 2,4-Dinitrophenyl-diazoniumsalzen durchgeführt. Es war in diesem Zusammenhang unbedingt interessant, nicht nur die unsubstituierten Phenylazoderivate, sondern auch im Benzolkern substituierte β -Hydroxy-phenylazo-alkane zu untersuchen. Im Hinblick auf die Bedeutung dieser Verbindungen für den Ablauf der Reaktion habe ich eine Reihe von möglichen Reaktionen zur Darstellung der gesuchten substituierten β -Hydroxy-phenylazo-alkane geprüft.

VI. Versuche zur Synthese von kernnitrierten Phenylazo- alkoholen

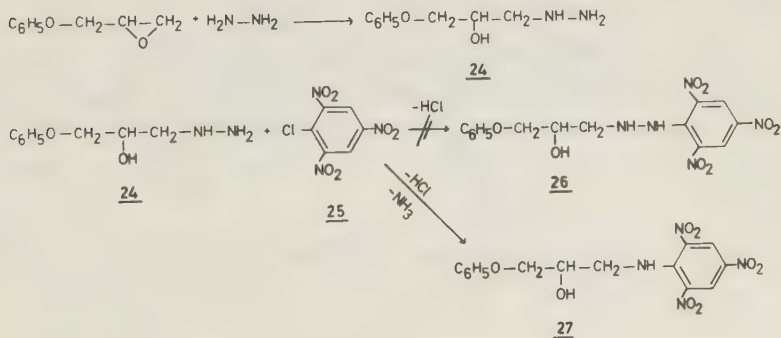
Zunächst versuchte ich, p-Nitrophenylhydrazin, 2,4-Dinitrophenylhydrazin, 2,4-Dichlorphenylhydrazin und 2,4,6-Trichlorphenylhydrazin an Epoxyde anzulagern, um so über die Hydrazinverbindungen zu den von Marxmeier vermuteten β -Hydroxy-azokörpern zu kommen.

Alle diese Versuche schlugen fehl, ich erhielt jeweils unverändertes Ausgangsmaterial zurück. Der Grund ist vermutlich darin zu suchen, daß die Basizität des endständigen Stickstoffatoms im Hydrazin durch den Elektronenzug der Substituenten im Kern so stark vermindert wird, daß eine nukleophile Substitution nicht mehr stattfinden kann.

Diese Erscheinung wird beispielsweise auch bei der Salzbildung von kernsubstituierten Phenylhydrazinen mit elektronenziehenden Substituenten beobachtet, so daß es nur noch mit starken Mineralsäuren (Schwefelsäure, Perchlorsäure, Phosphorsäure) zur Salzbildung kommt, während die Basizität unsubstituierten Phenylhydrazins noch zur Salzbildung mit schwachen Säuren (Essigsäure, Ameisensäure, Weinsäure) ausreicht.

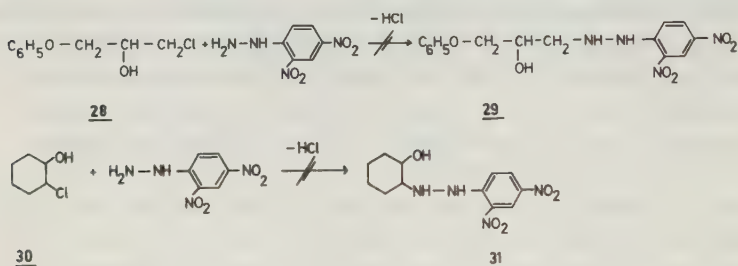
Die Synthese der nitrierten Hydrazino- bzw. Azalkohole wurde darauf auf verschiedenen anderen Wegen versucht.

1. Weg



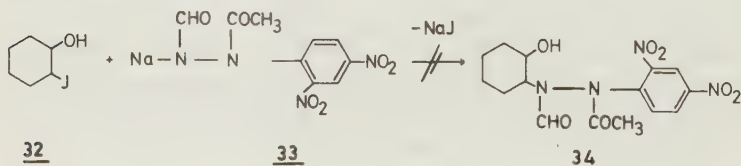
Nach einer Analogvorschrift von Poirier et al.¹⁹⁾ wurde 1-Hydrazino-3-phenoxy-propanol-(2) 24, dargestellt aus Hydrazinhydrat und 3-Phenoxypropenoxyd-(1,2), mit Pikrylchlorid 25 umgesetzt. Das erwartete Produkt 26 wurde nicht isoliert, sondern die durch Ammoniakabspaltung in über 90%iger Ausbeute entstandene Verbindung 27. Analog verlief die Umsetzung von Pikrylchlorid mit trans-2-Hydroxy-cyclohexyl-hydrazin.

2. Weg



Die durch Reaktion von Epichlorhydrin mit Phenol bzw. Cyclohexen mit unterchloriger Säure dargestellten 2-Chloralkanole 28 ²⁰⁾ und 30 ²¹⁾ ließen sich mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin nicht zu den gewünschten Produkten 29 und 31 umsetzen. Wahrscheinlich bedarf es zur Aktivierung des aliphatischen Chlors benachbarter Gruppen mit starkem induktiven oder mesomeren +-Effekt, wie es etwa im Tritylchlorid ²²⁾ der Fall ist.

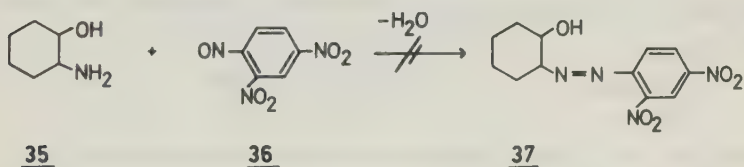
3. Weg



Die Ausgangsverbindungen, trans-2-Jodcyclohexanol 32 und das Natriumsalz von β -Formyl- α -acetyl-2,4-dinitrophenylhydrazin 33, wurden aus Cyclohexen und unterjodiger Säure ²³⁾ bzw. aus β -Formyl-2,4-dinitrophenylhydrazin ²⁴⁾ durch Acetylierung nach Reich et al. ²⁵⁾ dargestellt.

Nach einer Vorschrift von Stühmer und Elbrächter ²⁶⁾ für die Umsetzung von Diäthylsulfat mit dem Natriumsalz des α,β -Dia-cetyl-phenylhydrazins wurden die beiden Substanzen in abs. Äthanol umgesetzt. Das Ausbleiben der NaJ-Ausscheidung zeigte das Mißlingen der Reaktion an, es wurden lediglich die Ausgangsstoffe isoliert.

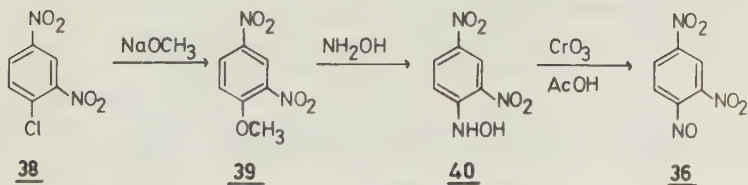
4. Weg



trans-2-Amino-cyclohexanol 35 wurde aus 2-Chlor-cyclohexanol 30 durch Umsetzung mit Ammoniak hergestellt ²⁷⁾.

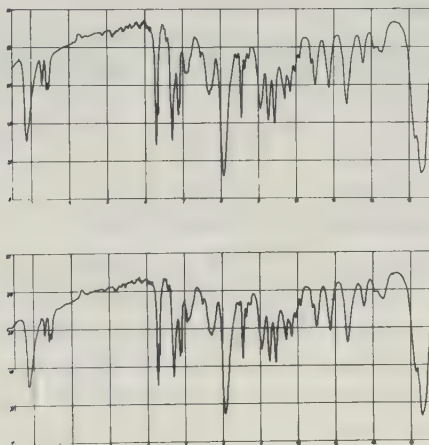
2,4-Dinitro-nitrosobenzol 36 ließ sich nach Neunhoffer und Ruske ²⁸⁾, ausgehend vom 2,4-Dinitrochlorbenzol 38, darstellen (s. Schema VIII).

SCHEMA VIII



Die Kondensation von Nitroso- und Aminkomponente zur Azoverbindung 37 nach Bamberger ²⁹⁾ führte jedoch nur zu schwarzer,

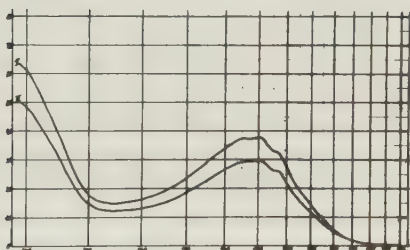
Dieses Produkt (A) zeigte mit dem durch Anlagerung von Phenylhydrazin an 3-Phenoxy-propenoxyd-(1,2) und darauf folgende Oxydation dargestellten (B) keine Mischschmelzpunktsdepression sowie identische IR- und UV-Spektren.



IR-Spektrum

oben: Azoverbdg.(A)

unten: Azoverbdg.(B)



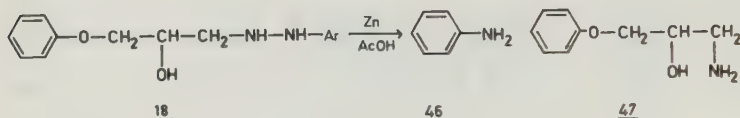
UV-Spektrum

Kurve I: Azoverbdg.(A)

Kurve II: Azoverbdg.(B)

Außerdem wurde die entsprechende Hydrazoverbindung 18 durch reduktive Spaltung abgebaut ³¹⁾ und die Abbauprodukte als Anilin 46 und 1-Amino-3-phenoxy-propanol-(2) 47 identifiziert.

SCHEMA X



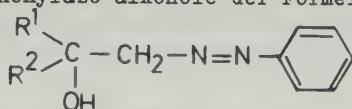
VIII. Oxydation der Hydrazino- zu Azo-alkoholen

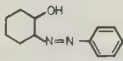
Zur Überführung der Hydrazino- in die Azoalkohole erwies sich von allen getesteten Oxydationsmitteln (Natriumhypobromit, Wasserstoffperoxyd, Luft in alkalischer Lösung) gelbes Quecksilber(II)-oxyd als am günstigsten. Die Vollständigkeit der Reaktion kann am Verschwinden der Gelbfärbung des in der Lösung feinverteilten Feststoffes verfolgt werden. Schwierigkeit machte zuerst die Filtration des äußerst fein suspendierten Quecksilbers, das durch alle üblichen Papierfilter und selbst G4-Fritten glatt durchlief. Erst durch mehrmaliges Zentrifugieren bis zur Farblosigkeit der überstehenden Lösung wurde eine quantitative Trennung der Phasen erzielt.

Die Durchführung der Oxydation in Alkohol, Benzol oder Petroläther stellte sich als ungünstig heraus, da nach Vertreiben des Lösungsmittels die an sich kristallinen Produkte nicht in fester Form, sondern als hochviskose, schlecht kristallisierbare Öle anfielen. Die besten Ergebnisse wurden unter Stickstoff in Äther, gegebenenfalls unter Zusatz von möglichst wenig Alkohol oder Aceton als Lösungsvermittler, mit Ausbeuten um 90% d.Th. erzielt (s.Tab.3).

Tabelle 3

β -Phenylazo-alkohole der Formel



Nr.	R ¹	R ²	Fp. (°C)	Kp. (°C/Torr)	Ausbeute (% d.Th.)
48	CH ₃	H	—	103-105/ 0,7	93,2
49	PhO-CH ₂	H	72,5-73	—	81,3
50	C ₂ H ₅	H	—	102-104/ 0,5	94,7
51	CH ₃	CH ₃	—	114-115/ 1,5	86
52	C ₆ H ₅	H	55-56	—	89,4
53			85-86	—	98

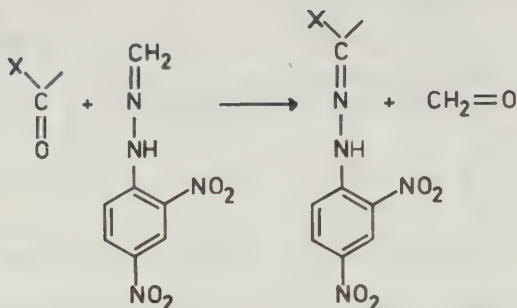
Die dargestellten Substanzen fallen entweder als gelbrote viskose Öle (48, 50, 51) oder als gut kristallisierende gelbe Feststoffe (49, 52, 53) an. Auch sie sind bei Luftzutritt nicht unbegrenzt haltbar, zeigen aber gegenüber den entsprechenden Hydrazo-Körpern eine wesentlich größere Stabilität.

IX. Spaltung von Phenylazo-alkoholen

1. Versuche unter Zusatz von Zimtaldehyd

Bei den Spaltungsreaktionen von Olefinen mit freier endständiger CH₂-Gruppe entstand nach H. Marxmeier jeweils im ersten Schritt Formaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon und eine ungesättigte oder aromatische Carbonylverbindung. Daran schloß

sich eine Übertragung der Dinitrophenylhydrazingruppe in der Weise an, daß das am schwersten lösliche Dinitrophenylhydrazon ausfiel.



Es gelang H. Marxmeier, durch Zusatz von überschüssigem Zimtaldehyd intermediär gebildetes Formaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon abzufangen.

Da es sich bei den von mir dargestellten Phenylazoalkoholen mit Ausnahme der alicyclischen Verbindung 53 um Substanzen handelt, deren Phenylazogruppe an einem primären C-Atom gebunden ist, war bei eingetretener Spaltung in allen diesen Fällen die Bildung von formaldehydphenylhydrazon zu erwarten.

Wegen dessen großer Polymerisationstendenz ³²⁾ war eine Isolierung von vornherein unwahrscheinlich. Zunächst wurde daher versucht, die Spaltung unter Zusatz von überschüssigem Zimtaldehyd durchzuführen. Aufgearbeitet wurde durch Chromatographie an einer Al₂O₃-Säule in benzolischer Lösung. Aus der ersten gelben Fraktion wurde Zimtaldehydphenylhydrazon in einer Ausbeute von 23,4% d.Th. isoliert. Seine Identität wurde durch Vergleich mit einer authentischen Probe sichergestellt.

Man sieht an diesem Ergebnis, daß prinzipiell eine Spaltung auch ohne den +-Effekt von Nitrogruppen im Kern möglich ist. Bei der Marxmeierschen Kupplungsreaktion hatten die Nitrogruppen lediglich die Funktion, die Elektrophilie des Diazoniumsalzes

zu erhöhen, förderten allerdings dann nach der Spaltung die Stabilität und Schwerlöslichkeit des Hydrazons.

Als wesentlicher Nachteil der Zimtaldehyd-Methode ist neben der schlechten Ausbeute anzumerken, daß jeweils nur ein Spaltprodukt, die Formaldehyd-Komponente, zu fassen ist, während das zweite Spaltprodukt, ein niederer Aldehyd oder Keton, in der sauren Lösung Sekundärreaktionen (Addition, Polymerisation) eingeht und sich damit einer präparativen Isolierung entzieht. Auf Grund dieser Folgereaktionen wird der unsichere, wenig überzeugende Nachweis des Phenoxy-acetaldehyds bei D.Zander ¹⁷⁾ verständlich.

Das gleiche Ergebnis zeigen auch die Untersuchungen von Marxmeier, der jeweils nur das Dinitrophenylhydrazon in teilweise guten Ausbeuten isolierte, nicht aber die entsprechende Carbonylverbindung.

2. Versuche unter Zusatz von DNP

a) Identifizierung und Trennung der Spaltprodukte

Das Problem ließ sich dadurch lösen, daß ich die Carbonylverbindung direkt im Augenblick ihrer Entstehung abfing, so daß sie keine Gelegenheit zu Sekundärreaktionen hatte, während außerdem das gleichzeitig gebildete instabile Formaldehydphe-nylhydrazon (im offenkettigen Fall) möglichst rasch in ein beständiges, schwerlösliches Derivat überführt wurde.

Diese beiden Bedingungen werden in idealer Weise von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in konz. Schwefelsäure, Perchlorsäure oder Phosphorsäure nach Johnson ³³⁾ erfüllt.

Versuche, 2,4-Dinitrophenylhydrazin durch 2,4,6-Trichlorphenylhydrazin zu ersetzen, schlugen fehl. Offenbar ist das entstehende 2,4,6-Trichlorphenylhydrazon nicht genügend schwerlöslich.

Nach Zusammengeben der sauren Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin und dem zu spaltenden Phenylazo-alkohol entweder in Substanz oder in konzentrierter alkoholischer Lösung im Molverhältnis 2:1 fielen fast momentan orange-gelbe Kristalle aus,

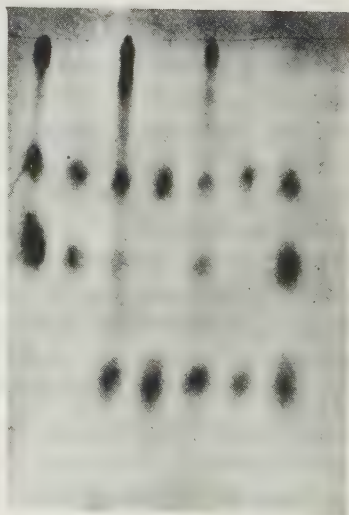
die nach einigem Stehen abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurden. Es wurden Ausbeuten von 60 bis über 80% d.Th. erzielt. Besonders glatt und in hoher Ausbeute verlief die Spaltung beim cyclischen Phenylazo-alkohol 53, aus dem in 82%iger Ausbeute das Adipindialdehyd-bis-2,4-dinitrophenylhydrazon entstand. Analyse, Mischschmelzpunkt und der Vergleich der Absorptionsspektren mit authentischem Material zeigten die Identität an.

Das bei der Spaltung der Phenylazo-alkohole 48, 50 und 51 entstehende Gemisch aus Dinitrophenylhydrazonen niederer Aldehyde und Ketone wurde einmal durch absteigende Papierchromatographie nach Horner und Kirmse ³⁴⁾ und außerdem durch Säulenchromatographie an Kieselsäure/Celite nach Roberts und Green ³⁵⁾ getrennt.

Bei der absteigenden Methode lief zur Identifizierung eine authentische Mischung (1:1) der jeweils erwarteten 2,4-Dinitrophenylhydrazone mit (s.Abb.1).

Abb.1

Papierchromatographische
Trennung der bei der
Spaltung von 48, 50 und
51 entstandenen DNPH
(absteigend)



Von links nach rechts:

Spaltprodukte von 48, authentische Mischung von C_1 -+ C_2 -DNPH, Spaltprodukte von 50, authentische Mischung von C_1 -+Propionaldehyd-DNPH, Spaltprodukte von 51, authentische Mischung von C_1 -+Aceton-DNPH, authentische Mischung von C_1 -+ C_2 -+ C_3 -DNPH. (C_1 =Formaldehyd, C_2 =Acetaldehyd, C_3 =Propionaldehyd bzw. Aceton)

Die am Startpunkt zurückbleibende Substanz ist 2,4-Dinitrophenylhydrazin. Wie man sieht, wird Azoalkohol 48 im erwarteten Sinne zu Formaldehyd- und Acetaldehyd-DNPH gespalten, während die entsprechenden Ansätze bei Substanz 50 und 51 neben den erwarteten Dinitrophenylhydrazonen von Formaldehyd und Propionaldehyd bzw. Aceton (letztere als Isomere mit gleichem R_F -Wert) noch als schwächere dritte Komponente den C_2 -Bestandteil enthalten. Aus Zeitmangel konnte diesem noch offenen Problem vorerst nicht näher nachgegangen werden, es ist jedoch geplant, durch Säulenchromatographie die einzelnen Substanzen in größerer Menge zu isolieren. Wie sich nämlich beim Aufarbeiten eines an Kieselsäure/Celite getrennten Ansatzes von Azoalkohol 51 im Rundfilterchromatogramm zeigte, ist mit Hilfe dieser Methode eine gute Trennwirkung zu erzielen (s.Abb.2).

Abb.2

Papierchromatographische
Trennung von Säulenfraktionen (Azoalkohol 51)

Die Zahlen geben die Fraktionsnummern an.



X=authentische Mischung von C_1 -, C_2 - und Aceton-DNPH (1:1:1)

Man erkennt, daß bereits in der zweiten Fraktion fast reines Aceton-DNPH als am schnellsten laufende Substanz vorliegt. In der 3. und 4. Fraktion tritt die C_2 -Komponente in steigender Konzentration neben Aceton-DNPH auf, in der 5. Fraktion erscheinen C_1 -, C_2 - und C_3 -Komponente in vergleichbaren Konzentrationen, während in Fraktion 7 Formaldehyd-DNPH als langsam laufende Substanz in stark angereicherter Form vorliegt.

Aus diesem Ansatz konnte bereits nach einmaligem, relativ groben Chromatographieren durch Umkristallisieren von Fraktion 2 und 7 aus Äthanol/Wasser Aceton- bzw. Formaldehyd-DNPH in schmelzpunktreiner Form isoliert werden.

Azoalkohol 49 zeigte das erwartete Verhalten, es wurde neben Formaldehyd-DNPH das im Chromatogramm nicht laufende Phenoxyacetaldehyd-DNPH isoliert, dessen Identität durch Analyse und Vergleich mit einer authentischen Probe sichergestellt wurde.

b) Wahl des Lösungsmittels

Die ersten erfolgreichen Versuche unter Zusatz von DNP unternahm ich im Gemisch Eisessig/Acetonitril glücklicherweise mit dem cyclischen Azoalkohol 53. Denn das dabei entstehende Adipindialdehyd-bis-2,4-dinitrophenylhydrazon ist in fast allen üblichen Lösungsmitteln praktisch unlöslich. Die bei der Spaltung der übrigen Azoalkohole anfallenden Dinitrophenylhydrazone sind in Eisessig/Acetonitril löslich, in Äthanol dagegen schwerlöslich. Als Lösungsmittel eignet sich daher für diesen Spaltvorgang Äthanol am besten. Man arbeitet zweckmäßig in mäßig konzentrierter alkoholischer Lösung (1g Substanz in 20 ml Äthanol). Zu konzentrierte Lösungen haben den Nachteil der schlechten Filtrierbarkeit, da wegen der geringen Kristallgröße der Dinitrophenylhydrazone eine möglichst feinporeige Fritte verwendet werden muß. Daher führten Versuche ohne Lösungsmittel zwar zum Ziel, erwiesen sich jedoch als unzweckmäßig.

3. Versuche ohne Zusatz von DNP

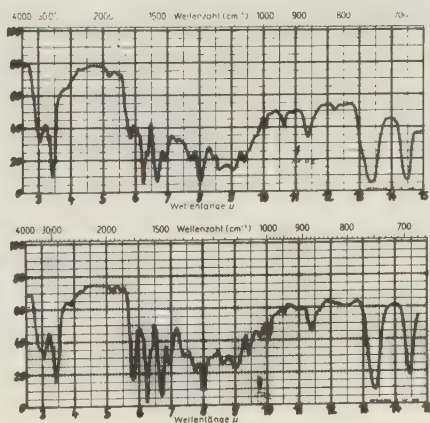
Um ein eventuelles Eingreifen von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in den Reaktionsverlauf auszuschließen, etwa durch primären Austausch der Phenylazo- gegen die 2,4-Dinitrophenylazogruppe und erst sekundäre Spaltung dieser durch stärkeren Elektronensog in Richtung des aromatischen Kerns ausgezeichneten Verbindung, wurde ein Ansatz mit dem Phenylazoalkohol 53 ohne Zusatz von 2,4-Dinitrophenylhydrazin unter sonst gleichen Spaltbedingungen gemacht. Dieser Azoalkohol eignet sich für diese und weitere Untersuchungen besonders deshalb, weil seine Spaltung lediglich zur Bildung eines Produktes führt und damit Trennungsoperationen überflüssig sind.

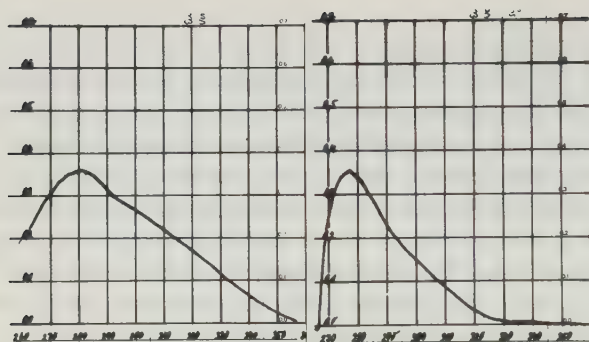
Bei Säurezusatz vertiefte sich die Färbung, und nach Aufarbeiten wurde Adipindialdehyd-mono-phenylhydrazon, ein rotes, zähes Öl, isoliert, das in Übereinstimmung mit der Literatur³⁶⁾ keine Tendenz zur Kristallisation zeigte. Wie der Vergleich der IR- und UV-Spektren mit denen einer unabhängig dargestellten Probe von Adipindialdehyd-monophenylhydrazon zeigte, lag weitgehende Übereinstimmung vor. Es muß dabei berücksichtigt werden, daß die Substanzen als Rohprodukte vorlagen, da es sich um nicht destillierbare und kristallisierbare Öle handelte.

IR-Spektrum

von Adipindialdehyd-
monophenylhydrazon

oben: Spaltprodukt
unten: Syntheseprod.

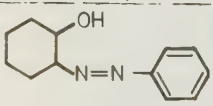




UV-Spektrum l.: Spaltprod., r.: Syntheseprod.

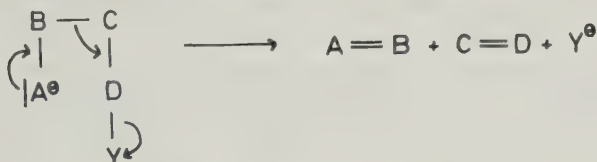
4. Übersicht über gespaltene Phenylazo-alkohole und ihre Spaltprodukte

Tabelle 4 β -Phenylazo-alkohole und ihre Spaltprodukte

Azoverbdgg.		Spaltprodukte		Ausbeute Σ Spalt- produkte
R^1	R^2	Carbonylverbdgg. (isoliert als DNPH)	Hydrazonvbg. (als DNPH)	
CH_3	H	Acetaldehyd	Formaldehyd	65,4
$PhO-CH_2$	H	Phenoxyacetaldehyd	"	78
C_2H_5	H	Propionaldehyd	"	65,3
CH_3	CH_3	Aceton	"	59,1
		Adipindialdehyd-bis-DNPH		82,5

X. Theorie des Spaltungsmechanismus

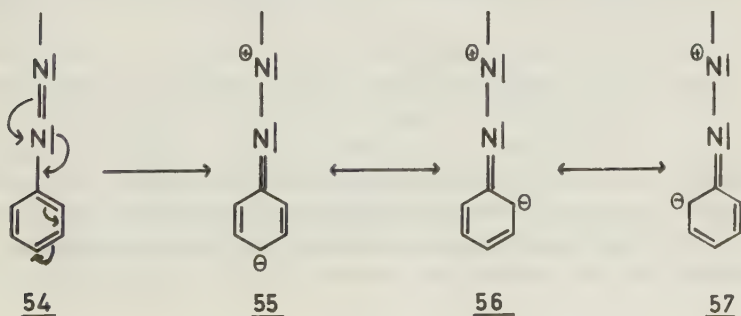
Beim Zerfall der unter Kap. III angeführten α -Carbonylazo-
verbindungen sowie β -Hydroxy-nitroazoverbindungen in alkali-
scher Lösung handelt es sich um Spezialfälle eines in der
organischen Chemie weitverbreiteten Zerfallstypus, der
"1,4-Eliminierung unter Fragmentierung" ³⁷⁾, die nach folgen-
dem Schema abläuft:



Sind D und Y durch eine Doppelbindung verknüpft, wie etwa
in den α -Carbonyl-azoverbindungen, so bildet sich als neues
Anion $\text{C}=\text{D}-\text{Y}^\ominus$.

Im vorliegenden Fall der β -Hydroxy-azoverbindungen kommt es
im Säuren offenbar primär zur Protonierung des durch den
Elektronensog des Benzolringes relativ negativierten kern-
näheren Stickstoffatoms.

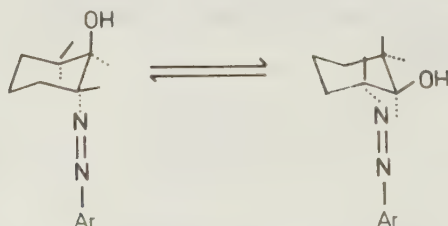
Die mesomeren Grenzstrukturen der Phenylazo-Gruppe 54 - 57
veranschaulichen den relativ negativen Charakter des kern-
näheren Stickstoffatoms:



Ähnliche Protonierungen des Azostickstoffes unter Ausbildung chinoider Strukturen wurde schon 1921 von Pummerer ³⁸⁾ und Hantzsch ³⁹⁾ bei der Salzbildung von Azobenzol beschrieben.

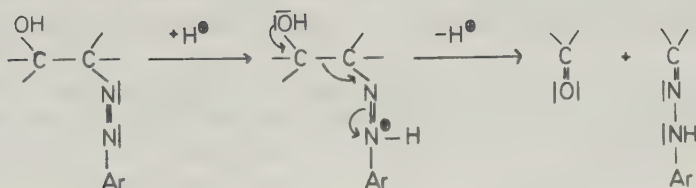
Wie schon H.Marxmeier feststellte, kann sich die weitere Stabilisierung nicht durch Spaltung eines durch Isomerisierung aus dem Azoalkohol hervorgegangenen Hydrazons eines Acyloins vollziehen. Hierfür wäre Bedingung, daß das am Azostickstoff gebundene C-Atom mindestens ein H-Atom trägt, wie es bei der Isomerisation Phenylazoalkan $\longrightarrow$ Phenylhydrazon schon gezeigt wurde ⁸⁾. Er konnte diese Hypothese durch die erfolgreiche Spaltung von völlig substituierten Olefinen widerlegen. Der von Marxmeier für die offenkettigen Verbindungen zur Diskussion gestellte cyclische Mechanismus über einen Sechsring (s.S.3) ist zumindest im Falle des Azoalkohols 53 höchst unwahrscheinlich.

Bei der Betrachtung der Cyclohexan-Sesselformen erkennt man nämlich sofort, daß bei der hier vorliegenden trans-2-Hydroxy-azoverbindung eine für die Bildung des Sechsringes günstige sterische Anordnung kaum zu erreichen sein dürfte, es sei denn, es tritt im Laufe der Reaktion Waldensche Umkehr ein (s.Lit. ¹³⁾).



Auch eine Protonierung des Sauerstoffs der OH-Gruppe ist auszuschließen, da es dann durch Wasserabspaltung zur Bildung eines Carboniumions kommen würde, womit die weitere Spaltung erschwert und die Bildung der Carbonyl- und Hydrazon-Komponente nicht zu erklären wäre.

Vielmehr läuft die Spaltung vermutlich nach folgendem Mechanismus ab:



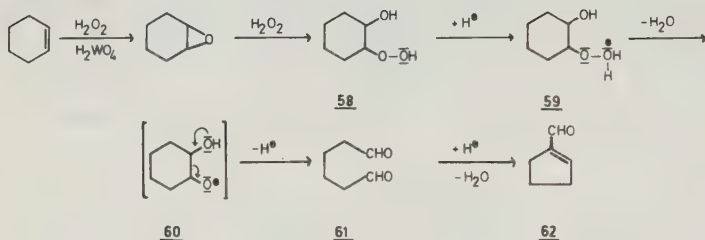
Ein Proton lagert sich an das durch den Elektronensog des Benzolkerns relativ negativierte kernnähere Stickstoff-Atom. Das entstehende Kation stabilisiert sich unter Bruch der Kohlenstoffbindung und Bildung zweier neuer Doppelbindungen zu einer Carbonylverbindung und einem Hydrazone.

Durch Zusatz von 2,4-Dinitrophenylhydrazin wird lediglich erreicht, daß direkt nach der Spaltung die schwerlöslichen Dinitrophenylhydrazone gebildet werden. Bei jeweils einem der beiden Spaltprodukte kommt es durch Umhydrazonisierung zum Austausch der Phenylhydrazone- gegen die 2,4-Dinitrophenylhydrazone-Gruppe. Daß es nicht weiter in den Reaktionsverlauf eingreift, zeigte der Versuch unter völlig identischen Spaltbedingungen, jedoch ohne Zusatz von DNP, der beim cyclischen Azoalkohol 53 zum Adipindialdehyd-monophenylhydrazone führte.

Eine ähnliche Spaltungsreaktion des Cyclohexan-Ringes wie beim Azoalkohol 53 wurde von Payne und Smith ⁴⁰⁾ gefunden. Sie zeigten, daß bei der Umsetzung von Cyclohexen mit 90%igem Wasserstoffperoxyd und Wolframsäure als Katalysator über die Stufe des Adipindialdehyds 61 Cyclopentenaldehyd 62 entsteht. Durch unabhängige Versuche wurde bewiesen, daß Adipindialdehyd in saurer Lösung zu Cyclopentenaldehyd weiterreagiert ⁴¹⁾.

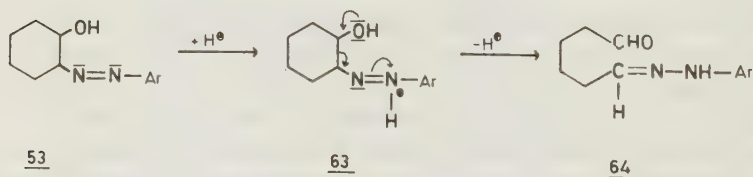
Folgender Reaktionsverlauf wurde von ihnen durch Synthese belegt:

SCHEMA XI



Dieser Reaktionsmechanismus läuft dem der säurekatalysierten Spaltung von β -Hydroxy-azoverbindungen durchaus parallel. Dabei entspricht das durch Oxiranring-Öffnung entstandene trans-2-Hydroperoxy-cyclohexanol 58 formal dem trans-2-Phenylazo-cyclohexanol 53. Während es im ersten Fall durch Wasserabspaltung aus dem Oxoniumion 59 und Elektronenverschiebung im Sinne von 60 zur Stabilisierung zu 61 kommt, verläuft die Stabilisierung im zweiten Fall durch Verschiebung der Doppelbindung im Azoniumkation 63 zum Hydraxon 64.

SCHEMA XII



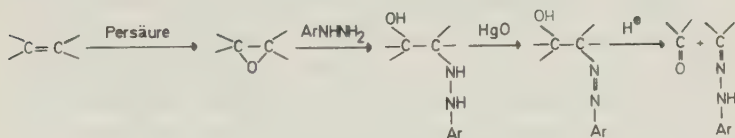
XI. Zusammenfassung

Es wird die Darstellung einer neuen Verbindungsklasse, der aromatisch-aliphatischen β -Hydroxy-azoverbindungen, beschrieben.

Die Behandlung dieser Substanzen in saurer Lösung führt unter Spaltung einer C-C-Bindung entweder zum Phenylhydrazon eines Aldehyds und einem Aldehyd bzw. Keton (offenkettiger Fall) oder zum Monophenylhydrazon eines Dialdehyds (cyclischer Fall).

Aus den Versuchen geht hervor, daß Nitrogruppen im Benzolring der Phenylazo-Gruppe die Reaktion wahrscheinlich erleichtern, jedoch verlaufen sämtliche untersuchten Spaltungen auch ohne ihre Anwesenheit mit teilweise guten Ausbeuten. Nach dem

SCHEMA XIII

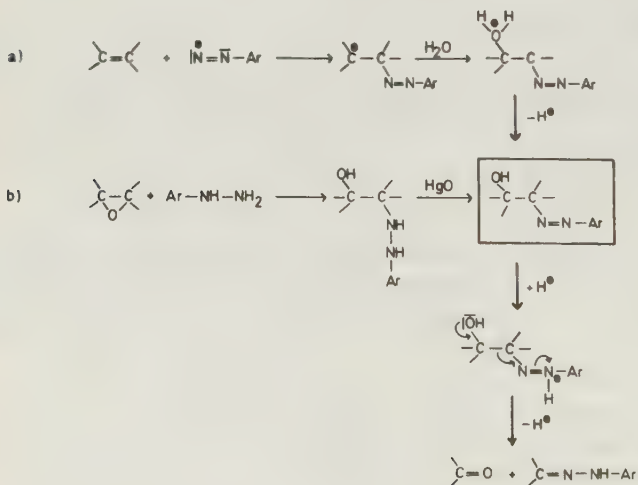


liegt hiermit also eine neue Methode zur Spaltung von Doppelbindungen vor. Bei cyclischen Epoxyden läßt sich das Verfahren zur Darstellung von Dialdehyden heranziehen, berücksichtigt man, daß sich aus Hydrazonen die entsprechenden Carbonylverbindungen, beispielsweise mit Mangandioxyd, zurückgewinnen lassen ⁴²⁾. Um die in manchen Fällen mit schlechter Ausbeute verlaufende Anlagerung von Phenylhydrazin an Epoxyde zu umgehen, bietet sich folgender Weg an: Man überführt das Epoxyd in Dimethylsulfoxyd durch Einleiten von Luft in ein α -Hydroxyketon ⁴³⁾, stellt das Phenylhydrazon dar und reduziert dieses mit Lithiumaluminiumhydrid zum Hydrazinoalkohol. Daneben konnte an der hervorragenden Spaltfähigkeit des cyclischen Phenyl-

azo-alkohols 53 gezeigt werden, daß die Vermutung von H.Marxmeier auf sterisch gehinderte Wasseranlagerung bei der Umsetzung von Diazoniumsalzen mit cyclischen Olefinen und daher ausbleibende Spaltung richtig ist. Wäre es zur Wasseranlagerung in die Elektronenlücke des primär entstehenden Carboniumions gekommen, dann hätte zwangsläufig auch eine Spaltung stattfinden müssen.

Der Zusammenhang zwischen den Untersuchungen von H.Marxmeier^{1) a)} und der vorliegenden Arbeit b) ist aus folgendem Schema XIV zu ersehen:

SCHEMA XIV



B.

EXPERIMENTELLER TEIL

Bemerkung

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Monoskop IV von H.Bock, Frankfurt/Main bestimmt und sind korrigiert.

Die Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Labor in Kronach/Oberfranken (Dr.A.Schoeller/I.Beetz) und vom Mikroanalytischen Labor der Universität Göttingen (Dr.O.Pfundt) ausgeführt.

Zur Messung der Absorptionsspektren wurden folgende Apparate benutzt:

IR-Spektren: Perkin-Elmer 421 und Beckmann IR4

UV-Spektren: Cary 14 und Beckmann DK2

Die in Kap.V angegebenen Ausbeuten der Phenylhydrazino-alkohole sind auf das jeweils eingesetzte Epoxyd bezogen. Alle beschriebenen Phenylhydrazino-alkohole sind nur beschränkte Zeit haltbar. Nach einigen Monaten gehen sie unter Ammoniak-Entwicklung in eine dunkelgefärbte, zähe Masse über.

Abkürzungen im Text:

DNP für 2,4-Dinitrophenylhydrazin

DNPH für 2,4-Dinitrophenylhydrazon

XII. Darstellung der β -(2-Hydroxy-alkyl)-phenylhydrazine

1. β -(2-Hydroxy-2-phenyl-äthyl-1)-phenylhydrazin 21

162 g (1,5 Mol) Phenylhydrazin und 90 g (0,75 Mol) Phenyl-äthylenoxyd (Styrol oxyd) wurden unter Rühren 65 Stdn. auf 125°C erhitzt.

Durch Vakuumdestillation wurden darauf 77,8 g überschüssiges Phenylhydrazin abgetrennt. Da orientierende Probeansätze gezeigt hatten, daß sich das restliche dickflüssige Öl bei der Destillationstemperatur teilweise zersetzte, wurde es in etwa 500 ml trockenem Äther gelöst und in diese Lösung unter Eiskühlung und gutem Rühren langsam trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Auf diese Weise wurden 150,3 g Hydrochlorid (75,7% d.Th.) von β -(2-Hydroxy-2-phenyl-äthyl-1)-phenylhydrazin isoliert, das nach Umfällen aus Äthanol/Äther einen Schmelzpunkt von 137-138°C zeigte.

Analyse

Hydrochlorid $C_{14}H_{17}ClN_2O$ (264,5)

ber.: C 63,63 H 6,44 N 10,61 Cl 13,42

gef.: C 63,56 H 6,49 N 10,62 Cl 13,25

IR-Spektrum

3312, 1600, 1590, 1563, 1518, 1492, 1440, 1356, 1312, 1299, 1287, 1258, 1134, 1068, 928, 880, 749, 690 cm^{-1}

2. β -(2-Hydroxy-propyl-1)-phenylhydrazin 17

13,5 g (0,12 Mol) Phenylhydrazin und 3,5 g (0,06 Mol) n-Propen-oxyd wurden entweder 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht oder 18 Stdn. im Bombenrohr auf 110°C erhitzt.

Bei der anschließenden Destillation mit der Ölpumpe erhielt man nach einem Vorlauf von nicht umgesetztem Phenylhydrazin das Anlagerungsprodukt β -(2-Hydroxy-propyl-1)-phenylhydrazin als dickes, gelbliches, schwach nach Ammoniak riechendes Öl in einer Ausbeute von 69,3% d.Th.

Destillation (0,3 Torr)

1. Fraktion:	Sdp.	62- 65°C	7,2 g
2. Fraktion:	Sdp.	95-107°C	0,9 g
3. Fraktion:	Sdp.	107-109°C	6,0 g

Zur Analyse wurde die 3.Fraktion über eine 28 cm-Vigreux-Kolonne destilliert, wobei die Hauptmenge bei 130-132°C/2,3 Torr übergang.

Hydrochlorid: stäbchenartige farblose Kristalle, Schmp. 152-153°C (Zers.) (umgef. aus Äthanol/Äther)

Analyse

Base $C_9H_{14}N_2O$ (166)

ber.: C 65,06 H 8,43 N 16,86

gef.: C 64,35 H 8,45 N 16,08

IR-Spektrum

3617, breite Bande bei 3425, 3064, 2971, 2880 in CCl_4
1587, 1480, 1440, 1216, 1060, 911, 740, 682 cm^{-1} in KBr

Analyse

Hydrochlorid $C_9H_{15}ClN_2O$ (202,5)

ber.: C 53,33 H 7,41 N 13,82

gef.: C 53,63 H 7,11 N 13,85

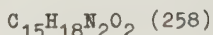
IR-Spektrum

3290, breite Bande zwischen 3200 und 2900, 1606, 1496, 1464, 1451, 1399, 1372, 1330, 1256, 1237, 1153, 1047, 1016, 974, 935, 895, 867, 773, 744, 688, 598 cm^{-1}

3. β -(2-Hydroxy-3-phenoxy-propyl-1)-phenylhydrazin 18

27 g (0,25 Mol) Phenylhydrazin und 18 g (0,12 Mol) 3-Phenoxypropenoxyd-(1,2) wurden entweder nach vierstündigem Erhitzen auf 120°C oder ohne Erhitzen mehrere Tage stehengelassen. Nach etwa einer Woche war der Kolbeninhalt jeweils zu einem Kristallbrei erstarrt. Er wurde auf der Nutsche weitgehend vom öligen Einsatzmaterial befreit und anschließend mit Äthanol so lange gewaschen, bis der Feststoff farblos war. Nach Aufarbeiten der Waschflüssigkeit erhielt man 11,8 g (38,2% d.Th.) β -(2-Hydroxy-3-phenoxy-propyl-1)-phenylhydrazin. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Cyclohexan feine farblose Nadeln, die sich an der Luft langsam gelblich färben. Schmp. 89-90°C

Analyse



ber.: C 69,77 H 6,98 N 10,85

gef.: C 69,91 H 7,03 N 11,13

IR-Spektrum

breite Bande bei 3450, 3080, 2940, 1598, 1583, 1493, 1452, 1413, 1371, 1341, 1290, 1231, 1171, 1150, 1103, 1081, 1057, 1025, 1009, 989, 957, 902, 881, 757, 690 cm^{-1}

4. β -(2-Hydroxy-butyl-1)-phenylhydrazin 19

324 g (3 Mol) Phenylhydrazin und 108 g (1,5 Mol) n-Butenoxyd-(1,2) wurden 62 Stdn. unter Rühren am Rückfluß gekocht. (Badtemperatur: 125°C) Anschließend wurde über eine heizbare Kolonne (Länge: 45 cm, Füllung: Raschigringe) im Vakuum destilliert. Nach einem Vorlauf von überschüssigem Phenylhydrazin wurde das Reaktionsprodukt β -(2-Hydroxy-butyl-1)-phenylhydrazin in einer Ausbeute von 58,5% d.Th. als sirupöses, leicht gelbliches Öl erhalten.

Destillation (0,8 Torr)

1.Fraktion: Sdp. 95-100°C 230 g
2.Fraktion: Sdp. 120-145°C 158,1 g

Zur Analyse wurde die zweite Fraktion noch einmal über eine 28 cm-Vigreux-Kolonne destilliert, Sdp._{0,01} 105-107°C.

Hydrochlorid: feine farblose Nadeln, umgefällt aus Äthanol/
Äther, Schmp. 152-153°C (Zers.)

Analyse

Base C₁₀H₁₆N₂O (180)

ber.: C 66,67 H 8,89 N 15,56
gef.: C 66,94 H 8,96 N 15,25

IR-Spektrum

breite Bande bei 3340, 3060, 2960, 2930, 2880, 1660, 1490,
1455, 1305, 1250, 1220, 1075, 1025, 985, 870, 750, 690 cm⁻¹

Analyse

Hydrochlorid C₁₀H₁₇ClN₂O (216,5)

ber.: C 55,55 H 7,87 N 12,96
gef.: C 55,49 H 8,08 N 12,96

IR-Spektrum

3260, breite Bande zwischen 3120 und 2800, 1612, 1558, 1538,
1498, 1455, 1402, 1371, 1338, 1280, 1265, 1243, 1190, 1142,
1106, 1080, 1026, 1000, 957, 890, 871, 810, 775, 744,
689 cm⁻¹

5. β -(2-Hydroxy-isobutyl-1)-phenylhydrazin 20

194 g (1,8 Mol) Phenylhydrazin wurden mit 65 g (0,9 Mol) i-Butenoxyd 60 Stdn. unter Rühren am Rückfluß gekocht. Durch Kolonnendestillation im Vakuum erhielt man nach einem Vorlauf von Phenylhydrazin das gewünschte Produkt β -(2-Hydroxy-isobutyl-1)-phenylhydrazin in einer Ausbeute von 62,4% d.Th.

Destillation (0,8 Torr)

1.Fraktion: Sdp. 95-100°C 124 g
2.Fraktion: Sdp. 117-130°C 101,1 g

Zur Analyse wurde die 2.Fraktion noch einmal über eine 28 cm-Vigreux-Kolonne destilliert. Geschnitten wurde die Fraktion mit einem Siedepunkt von 146-148°C/2,5 Torr.

Hydrochlorid: farblose Plättchen, Schmp. 152-154°C (Zers.),
aus Acetonitril

Analyse

Base $C_{10}H_{16}N_2O$ (180)

ber.: C 66,67 H 8,89 N 15,56
gef.: C 66,56 H 9,10 N 15,55

IR-Spektrum

breite Bande bei 3345, 3020, 2996, 1610, 1498, 1460, 1380, 1360, 1330, 1300, 1253, 1150, 991, 975, 930, 909, 748, 693 cm^{-1}

Analyse

Hydrochlorid $C_{10}H_{17}ClN_2O$ (216,5)

ber.: C 55,55 H 7,87 N 12,96
gef.: C 55,50 H 8,00 N 12,97

IR-Spektrum

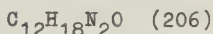
3270, breite Bande zwischen 2975 und 2600, 1596, 1562, 1522, 1494, 1471, 1377, 1368, 1270, 1222, 1199, 1179, 1152, 1087, 1065, 1031, 988, 939, 907, 778, 768, 753, 693, 630 cm^{-1}

6. β -(2-Hydroxy-cyclohexyl)-phenylhydrazin 22

222,5 g (2,06 Mol) Phenylhydrazin und 100 g (1,02 Mol) Cyclohexenoxyd wurden gut durchgemischt und unter Zusatz von 80 ml Äthanol 3 Tage unter Rückfluß gekocht. Nach Entfernen des Heizbades begann die Kristallisation, die nach 2 Tagen beendet war. Der Feststoff wurde abgesaugt und auf der Nutsche mit Äthanol gewaschen, bis die Waschflüssigkeit farblos ablief. Isoliert wurden 50,2 g gelblich-weiße Kristalle von β -(2-Hydroxy-cyclohexyl)-phenylhydrazin. Nach dem Entfernen des Alkohols aus der Waschlösung wurde diese mit dem Filtrat der ersten Kristallisation vereinigt. Nach wiederum zweitägigem Stehen war der Kolbeninhalt abermals durchkristallisiert. Es wurden noch einmal 64,3 g lange, feine, farblose Nadeln von β -(2-Hydroxy-cyclohexyl)-phenylhydrazin isoliert.

Ausbeute: 114,5 g (54,5% d.Th.), Schmp. 108-109°C (aus Cyclohexan)

Analyse



ber.: C 69,90 H 8,73 N 13,59

gef.: C 70,09 H 8,76 N 13,63

IR-Spektrum

3421, 3319, 3302, 3193, 2931, 2858, 1594, 1489, 1449, 1392, 1285, 1262, 1247, 1224, 1178, 1130, 1108, 1080, 1066, 1049, 1037, 1010, 877, 862, 845, 794, 769, 750, 695 cm^{-1}

XIII. Reaktion von Phenylhydrazin mit 1-Chlor-isobutenoxyd-(2,3)

1-Phenyl-4-hydroxy-4-methyl-pyrazolidin 23

130 g (1,2 Mol) Phenylhydrazin und 65,3 g (0,61 Mol) 1-Chlorisobutenoxyd-(2,3) wurden mit 40 ml Äthanol 3 Std. unter Rückfluß gerührt. Die dabei einsetzende Kristallisation wurde im Eisschrank zu Ende geführt. Man erhielt 35,7 g (20% d.Th.) farb-

lose, blättchenartige Kristalle, die nach Auswaschen mit Äthanol durch Schmelzpunkt, IR-Spektrum und Identifizierung der zugehörigen Base als Hydrochlorid von Phenylhydrazin charakterisiert wurden. Durch Destillation des Filtrats erhielt man nach einem Vorlauf von überschüssigem Phenylhydrazin und nicht umgesetztem 1-Chlor-isobutenoxyd-(2,3) 21,3 g (19,6% d.Th.) einer Fraktion vom Sdp._{0,05} 120-132°C, die in der Vorlage sofort erstarrte und nach Umkristallisieren aus Diisopropyläther einen Schmelzpunkt von 84-85°C hatte.

Analyse



ber.: C 67,42 H 7,86 N 15,73

gef.: C 67,44 H 7,57 N 15,74

IR-Spektrum

3614, 3064, 3034, 2975, 2929, 2862 in CCl₄
1595, 1500, 1463, 1374, 1340, 1261, 1222, 1178, 1149,
1065, 1034, 1018, 988, 930, 758, 743, 688 cm⁻¹ in KBr

XIV. Darstellung der 1-Phenylazo-2-hydroxy-alkane

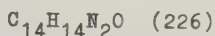
Die Synthese der Azoverbindungen aus den entsprechenden Hydrazoverbindungen wurde für alle Substanzen im wesentlichen auf die gleiche Art durchgeführt.

0,15 Mol der Hydrazoverbindung wurden in 1 Liter trockenem Äther, gegebenenfalls unter Zusatz von etwas Aceton oder Äthanol, gelöst und nach Zugabe von 0,45 Mol gelbem Quecksilber(II)-oxyd 20 Stdn. unter Stickstoff gerührt. Danach hatte die Lösung eine orangerote Färbung, und es hatte sich feinverteiltes Quecksilber abgeschieden. Nach Filtrieren und Verdampfen des Äthers erfolgte die Reinigung der flüssigen Produkte durch Kolonnendestillation, der kristallinen Produkte durch Umkristallisieren. Die Ausbeuten lagen zwischen 81 und 98% d.Th.

1. 1-Phenylazo-2-hydroxy-2-phenyl-äthan 52

gelbe Kristalle, Schmp. 55-56°C (aus Petroläther)
Ausbeute: 89,4% d.Th.

Analyse



ber.: C 74,33 H 6,19 N 12,39
gef.: C 74,15 H 6,22 N 12,48

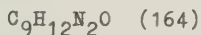
IR-Spektrum

3422, 3018, 2943, 1595, 1502, 1476, 1453, 1387, 1335, 1265,
1233, 1185, 1150, 1113, 1085, 973, 918, 845, 746, 690cm⁻¹

2. 1-Phenylazo-2-hydroxy-propan 48

orange Öl, Sdp._{0,7} 103-105°C
Ausbeute: 93,2% d.Th.

Analyse



ber.: C 65,85 H 7,32 N 17,07
gef.: C 66,04 H 7,27 N 17,03

IR-Spektrum

3351, 3012, 2922, 2900, 1597, 1498, 1448, 1372, 1318, 1250,
1223, 1176, 1078, 1066, 1028, 991, 937, 920, 864, 748,
692 cm⁻¹

3. 1-Phenylazo-2-hydroxy-3-phenoxy-propan 49

gelbe Kristalle, Schmp. 72,5-73°C (aus n-Hexan/Benzol)
Ausbeute: 81,3% d.Th.

Analyse



ber.: C 70,31 H 6,25 N 10,93

gef.: C 70,15 H 6,31 N 11,13

IR-Spektrum

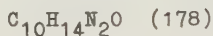
3492, 3052, 2952, 2897, 1597, 1586, 1495, 1458, 1306, 1241,
1173, 1106, 1082, 1064, 1015, 954, 921, 881, 850, 761,
747, 703, 689 cm^{-1}

4. 1-Phenylazo-2-hydroxy-n-butan 50

gelbes Öl, Sdp._{0,5} 102-104°C

Ausbeute: 94,7% d.Th.

Analyse



ber.: C 67,41 H 7,86 N 15,73

gef.: C 67,33 H 8,01 N 15,65

IR-Spektrum

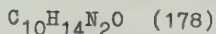
3400, 3061, 2962, 2938, 2889, 1598, 1495, 1450, 1373, 1355,
1308, 1252, 1213, 1179, 1148, 1108, 1069, 1018, 980, 861,
760, 748, 688 cm^{-1}

5. 1-Phenylazo-2-hydroxy-i-butan 51

gelbes Öl, Sdp._{1,5} 114-115°C

Ausbeute: 86% d.Th.

Analyse



ber.: C 67,41 H 7,86 N 15,73

gef.: C 67,48 H 7,74 N 15,71

IR-Spektrum

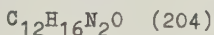
3395, 3021, 2923, 1600, 1498, 1455, 1431, 1378, 1315, 1252,
1178, 1148, 1062, 1020, 990, 908, 748, 692 cm^{-1}

6. 1-Phenylazo-2-hydroxy-cyclohexan 53

große gelbe Nadeln, Schmp. 85-86°C (aus Petroläther)

Ausbeute: 98% d.Th.

Analyse



ber.: C 70,58 H 7,84 N 13,72

gef.: C 70,72 H 7,86 N 13,85

IR-Spektrum

3397, 2925, 2853, 1596, 1515, 1478, 1447, 1328, 1305, 1280,
1232, 1185, 1150, 1130, 1081, 1066, 1041, 1030, 1015, 948,
937, 918, 858, 832, 757, 684 cm^{-1}

XV. Konstitutionsbeweis des Hydrazo-alkohols 18

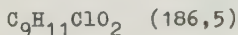
1. Unabhängige Synthese des Azoalkohols 49

a) 1-Chlor-3-phenoxy-propanol-(2) 43

Nach einer Vorschrift von Boyd ²⁰⁾ wurde zu der Mischung von
47 g (0,5 Mol) Phenol und 46 g (0,5 Mol) Epichlorhydrin eine
Lösung von 0,25 g Natriumhydroxyd in 3 ml Wasser zugegeben

und 7 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach 14-stündigem Stehen wurde über eine 22 cm-Vigreux-Kolonne rektifiziert. Nach einem Vorlauf von nicht umgesetztem Epichlorhydrin wurden 35,4 g (38% d.Th.) einer Fraktion abgenommen, die bei erneuter Destillation einen Siedepunkt von 114-115°C/3 Torr zeigte. (Lit.Sdp.₁₆ 155-156°C) ²⁰⁾

Analyse



ber.: C 57,90 H 5,89 Cl 19,03

gef.: C 57,86 H 6,10 Cl 18,66

IR-Spektrum

3450, 3080, 2950, 1600, 1495, 1430, 1300, 1235, 1173, 1111, 1078, 1043, 995, 948, 916, 885, 812, 755, 692 cm⁻¹

b) 1-Phenylazo-2-hydroxy-3-phenoxy-propan 49

1 g (0,005 Mol) 43 wurde mit 1,1 g (0,01 Mol) Phenylhydrazin in 2 ml Äthanol 3 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Da bei Abkühlung keine Kristallisation eintrat, wurde mit einem Kristall von 18 angeimpft und im Eisschrank gehalten. Nach einigen Stunden hatten sich 0,7 g (58,3% d.Th.) gelbe Kristalle gebildet, die nach Absaugen und Umkristallisieren aus Petroläther einen Schmelzpunkt von 73-74°C zeigten. Die IR- und UV-Spektren zeigten völlige Identität mit 49 Mischschmelzpunkt: keine Depression.

Analyse



ber.: C 70,31 H 6,25 N 10,93

gef.: C 70,27 H 6,28 N 11,11

IR-Spektrum

3492, 3052, 2952, 2897, 1597, 1586, 1495, 1458, 1405, 1306,
1241, 1173, 1106, 1082, 1064, 1015, 954, 921, 881, 850,
761, 747, 703, 689 cm^{-1}

2. Reduktive Spaltung des Hydrazo-alkohols 18

5 g (0,02 Mol) Hydrazo-alkohol 18 wurden in 40 ml 50%iger Essigsäure auf dem Wasserbad gelöst und mit 5 g (0,07 Mol) Zinkstaub 3 Stdn. gekocht, wobei starke Gasentwicklung auftrat. Beim Abkühlen fielen 8,8 g farblose Kristalle aus, die durch Mischschmelzpunkt und Vergleich ihres IR-Spektrums mit dem authentischen Material als Zinkacetat identifiziert wurden. Das Filtrat wurde mit 120 ml 2n Natronlauge alkalisch gemacht und der dabei ausgefallene Niederschlag von Zinkhydroxyd abgesaugt. Die Lösung wurde ausgeäthert, die Ätherschicht über Natriumsulfat getrocknet und der Äther verdampft. Durch fraktionierte Destillation des Rückstandes wurden 1g einer Fraktion vom Sdp._g 66-68°C und 1,9 g einer zweiten Fraktion vom Sdp._g 135-150°C gewonnen.

Die erste Fraktion (53,7% d.Th.) wurde durch die Furfural- und Isonitrilreaktion, durch Vergleich des IR-Spektrums seines Benzanilid-Derivates mit dem einer authentischen Probe sowie durch Mischschmelzpunkt als Anilin charakterisiert. Die zweite Fraktion (56,8% d.Th.) zeigte bei der Kolonnendestillation einen Siedepunkt von 140-143°C/8 Torr.

Hydrochlorid: Schmp. 134-135°C

Literaturwerte für 1-Amino-3-phenoxy-propanol-(2) 47

Base: Sdp._g 136°C 44)

Hydrochlorid: Schmp. 136°C 45)

XVI. Versuche zur Darstellung nitrierter Phenylhydrazino-
und Phenylazo-alkohole

1. 1-Hydrazino-3-phenoxy-propanol-(2) 24

75 g (0,5 Mol) 3-Phenoxy-propenoxyd-(1,2) und 32 g (1 Mol) Hydrazinhydrat (92%ig) wurden 7 Stdn. auf 140°C erhitzt. Durch Destillation wurden 23,6 g (25,9% d.Th.) eines dicken gelben Öls vom Siedepunkt 150-156°C/1 Torr isoliert, das beim Stehen langsam kristallisierte, Schmp. 73-75°C.

Hydrochlorid: Schmp. 135-136°C (aus Äthanol/Äther)

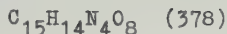
IR-Spektrum (Hydrochlorid)

breite Bande zwischen 3440 und 2860, 1600, 1580, 1515, 1490, 1450, 1370, 1330, 1318, 1290, 1250, 1173, 1140, 1077, 1042, 1030, 1021, 1000, 959, 924, 909, 838, 812, 762, 748, 695 cm⁻¹

2. N-(3-Phenoxy-2-hydroxy-propyl-1)-2,4,6-trinitro-
anilin 27

Zu 11 g (0,05 Mol) 24-Hydrochlorid in 125 ml abs. Äthanol wurden 10,5 g Natriumbicarbonat und 12,4 g (0,05 Mol) Pikrylchlorid zugegeben. Unter starkem Rühren bei Raumtemperatur färbte sich die Mischung langsam rot. Nach 30-minütigem Kochen am Rückfluß wurden 125 ml Chloroform zugegeben und vom Feststoff abfiltriert. Das tiefrote Filtrat wurde zweimal mit 125 ml Wasser gewaschen, auf etwa 75 ml eingengt und mit 75 ml warmem Äthanol versetzt. Nach einiger Zeit fielen gelbe Kristalle aus, durch Einengen der Mutterlauge wurde die Ausbeute auf 17,6 g (93,1% d.Th.) gelbe Rhomben oder Plättchen gebracht, Schmp. 166-167°C (aus Acetonitril/Wasser).

Analyse



ber.: C 47,62 H 3,70 N 14,78

gef.: C 47,86 H 3,89 N 14,53

IR-Spektrum

3442, 3225, 3087, 1620, 1576, 1515, 1488, 1427, 1362, 1330,
1275, 1225, 1165, 1119, 1089, 1075, 1050, 1002, 994, 933,
915, 880, 813, 765, 694 cm^{-1}

3. 2-Chlor-cyclohexanol 30

41,5 g (0,5 Mol) Cyclohexen wurden im 2L-Dreihalskolben mit Rührer, Thermometer und Tropftrichter vorgelegt. Unter äußerer Eiskühlung und starkem Rühren wurden 200 ml=1/4 der berechneten Menge einer 3,33%igen HOCl-Lösung, dargestellt nach Lit.²¹⁾, zugegeben, wobei die Temperatur unter 15°C gehalten wurde. Nach etwa 30-minütigem Rühren war der Test auf unverbrauchtes HOCl mit KJ/HCl negativ. Nach Zugabe der letzten Portion HOCl und positivem Test wurde die Lösung mit Kochsalz gesättigt und mit Wasserdampf destilliert. 44,9 g Öl wurden insgesamt übergetrieben. Durch Vakuumdestillation wurden neben 5 g nicht umgesetztem Cyclohexen 30,2 g (45% d.Th.) 2-Chlor-cyclohexanol vom Sdp.₁₈ 82-84°C isoliert. Lit.Sdp.: 88-90°C/20 Torr ²¹⁾

IR-Spektrum

3395, 2931, 2855, 1641, 1448, 1358, 1324, 1274, 1257, 1218,
1123, 1072, 1031, 1008, 978, 957, 910, 895, 867, 845,
799, 737 cm^{-1}

4. Versuche zur Umsetzung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin
mit 2-Chloralkanolen

1 g (0,005 Mol) 28 und 2 g (0,01 Mol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin wurden in 80 ml Tetrahydrofuran 3 Stdn. auf dem Wasserbad refluxiert. Nach dem Einengen und Abkühlen fielen lediglich Kristalle von 2,4-Dinitrophenylhydrazin aus.

2 g (0,015 Mol) 30 und 5,7 g (0,03 Mol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin wurden in 130 ml trockenem Tetrahydrofuran 3 Stdn. refluxiert. Im Eisschrank fielen Kristalle von 2,4-Dinitrophenylhydrazin aus. Nach völligem Entfernen des Lösungsmittels hinterblieben lediglich 2-Chlorcyclohexanol und 2,4-Dinitrophenylhydrazin.

5. trans-2-Jodcyclohexanol 32

Zu 50 g (0,61 Mol) Cyclohexen in 190 ml Äther wurden 10 ml Wasser und 69 g gelbes Quecksilberoxyd zugegeben. Dann fügte man unter dauerndem Rühren und Kühlen 155 g Jod hinzu. Nach Entfärbung der Lösung wurde vom ausgeschiedenen Quecksilberjodid abfiltriert, der Niederschlag mit Äther gewaschen und die ätherische Lösung mit einer konzentrierten Lösung von Kaliumjodid und Natriumbisulfit zur Entfernung von restlichem Quecksilberjodid und Spuren Jod gewaschen. Nach Trocknen der ätherischen Lösung über CaCl_2 wurde der Äther entfernt. Die zurückbleibende ölige Masse wurde abgesaugt und mit n-Hexan gewaschen. Das dabei in Lösung gehende Jodhydrin wurde im Kältebad ausgefroren. Reinigung durch Lösen in n-Hexan und Ausfrieren im Kältebad bei -78°C . Es wurden 58,7 g (43% d.Th.) farblose Kristalle vom Schmp. $36-37^\circ\text{C}$ isoliert, die sich beim Stehen blaßrosa färben.

Lit.Schmp.: $39-40^\circ\text{C}$ ⁴⁶⁾

IR-Spektrum

breite Bande zwischen 3500 und 3000, 2935, 1448, 1370, 1341, 1322, 1295, 1224, 1188, 1154, 1128, 1068, 1042, 950, 891, 858, 837, 788 cm^{-1}

6. β -Formyl-2,4-dinitrophenylhydrazin

70 g (0,35 Mol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin wurden mit 320 ml 98%iger Ameisensäure 18 Stdn. refluxiert. Nach Erkalten wurden durch Wasserzugabe 71,7 g (91% d.Th.) gelbe Kristalle isoliert, die aus Äthanol umkristallisiert einen Schmelzpunkt von 185-188°C hatten.

Lit.Schmp.: 187-188°C ²⁴⁾

IR-Spektrum

3328, 3222, 3086, 1668, 1617, 1588, 1524, 1497, 1422, 1360, 1350, 1315, 1280, 1251, 1152, 1073, 1046, 1017, 925, 858, 836, 742, 664, 626 cm^{-1}

7. β -Formyl- α -acetyl-2,4-dinitrophenylhydrazin 33

Nach einer Analogvorschrift von Reich und Mitarb.²⁵⁾ wurden 50g (0,22 Mol) β -Formyl-2,4-dinitrophenylhydrazin in 400 ml Pyridin gelöst und im Kältebad unter gutem Rühren und Feuchtigkeitsschluß langsam mit 22,5 g (0,22 Mol) Acetanhydrid versetzt, wobei die Temperatur auf -5°C gehalten wurde. Nach Stehen über Nacht wurde 30 Minuten unter Rückfluß gekocht. Durch Versetzen mit 2n-Schwefelsäure unter Kühlung und Rühren wurden 36,9 g (62,6% d.Th.) gelbe Kristalle von 33 isoliert, Schmp. 180-188°C.

IR-Spektrum

3300, 3120, 2910, 1660, 1615, 1510, 1480, 1455, 1420, 1370, 1330, 1290, 1268, 1225, 1170, 1140, 1120, 1055, 1025, 1003, 925, 912, 832, 762, 744, 725 cm^{-1}

8. Versuch zur Darstellung von 8,8-Formyl-(2-hydroxy-cyclohexyl)- α -acetyl-2,4-dinitrophenylhydrazin 34

Nach einer Analogvorschrift von Stühmer und Elbrächter ²⁶⁾ wurden 8 g (0,03 Mol) 33 unter Stickstoff und Feuchtigkeitsausschluß in einer Lösung von 0,7 g (0,03 Mol) Natrium in 100 ml abs. Äthanol unter Rühren gelöst. Dabei vertiefte sich die Färbung zu Rot. Dazu wurde eine Lösung von 6,8 g (0,03 Mol) 2-Jodcyclohexanol in 50 ml abs. Äthanol getropft, wobei die Temperatur auf 20°C gehalten wurde. Da nach 70-stündigem Rühren bei Raumtemperatur keine NaJ-Ausscheidung eingetreten war, wurde 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen und Versetzen mit Wasser wurde mit Chloroform ausgeschüttelt, die Chloroform-Schicht über CaCl₂ getrocknet und das Lösungsmittel verdampft. Die zurückbleibenden rot-gelben Kristalle waren nach IR-Spektrum und Schmelzpunkt nicht umgesetztes Ausgangsmaterial 33.

9. trans-2-Amino-cyclohexanol 35

56 g (0,41 Mol) 2-Chlor-cyclohexanol wurden mit 150 ml konz. Ammoniak (25%ig) 7 Tage geschüttelt. Die rote Lösung, in der sich etwas Öl abgesetzt hatte, wurde nach 30-minütigem Kochen vom Öl getrennt. Beim Erkalten schied sich etwas Feststoff ab, der abgesaugt wurde. Das Filtrat wurde mit Natriumhydroxyd versetzt und mit einer Mischung von Äther und Chloroform ausgeschüttelt. Nach Trocknen der Lösung über CaCl₂ und Entfernen der Lösungsmittel kristallisierte der Rückstand beim Erkalten, Ausbeute 30 g (63,6% d.Th.).

IR-Spektrum

breite Bande bei 3350, 2930, 1583, 1449, 1378, 1280, 1242, 1183, 1130, 1062, 1043, 962, 937, 921, 880, 852 cm⁻¹

10. 2,4-Dinitroanisol 39

Zu einer heißen Lösung von 600 g (2,9 Mol) 2,4-Dinitrochlorbenzol in 2175 ml wasserfreiem Methanol wurde eine Methylat-Lösung, dargestellt durch Lösen von 66,7 g (2,9 Mol) Natrium in 1450 ml wasserfreiem Methanol, zugegeben. Unter vorübergehender Rotfärbung fiel fast momentan NaCl aus. Nach kurzem Aufkochen wurde noch heiß vom Feststoff (162 g = 92% d.Th.) abgesaugt. Aus dem Filtrat fielen beim Abkühlen 485,2 g gelbliche Nadeln aus, während aus der Mutterlauge durch Einengen noch weitere 66,9g gewonnen wurden.

Ausbeute: 552,1 g (94,2% d.Th.)

Nach Umkristallisieren aus Methanol lange gelbe lanzenförmige Nadeln, Schmp.85-86°C, Lit.Schmp.88°C ⁴⁷⁾.

IR-Spektrum

3110, 2930, 1605, 1525, 1492, 1440, 1412, 1345, 1318, 1280, 1185, 1151, 1128, 1071, 1002, 919, 833, 791, 743 cm⁻¹

11. 2,4-Dinitrophenyl-hydroxylamin 40

Die Lösung von 500 g (2,5 Mol) 39 in 2520 ml wasserfreiem Äthanol wurde mit den Lösungen von 201,6 g (2,9 Mol) Hydroxylamin-hydrochlorid in 2500 ml wasserfreiem Äthanol und 65,5 g (2,9 Mol) Natrium in 1250 ml wasserfreiem Äthanol vereinigt. Die zunächst auftretende Grünfärbung ging beim fünfstündigem Rückflußkochen allmählich in einen gelblichroten Ton über. Nach Erkalten wurde vom ausgefallenen Kochsalz abfiltriert und das Filtrat bei mäßiger Temperatur (50-60°C) zur Trockne eingedampft.

Als Rückstand blieb ein orangeroter Feststoff in einer Ausbeute von 434 g (87,2% d.Th.).

Schmp.84-85°C (aus Äthanol), Lit.Schmp.85°C ⁴⁸⁾

IR-Spektrum

3430, 3280, 1618, 1578, 1517, 1455, 1412, 1385, 1312, 1260
1222, 1150, 1126, 1068, 1043, 982, 926, 819, 763, 742,
712, 685 cm^{-1}

12. 2,4-Dinitro-nitrosobenzol 36

200 g (1 Mol) 40 wurden unter Erwärmen in 1500 ml Eisessig gelöst, auf 40°C abgekühlt und mit einer Lösung von 67 g (0,67 Mol) Chrom(VI)-oxyd in 60 ml Wasser unter Rühren und äußerer Kühlung versetzt. Nach kurzer Zeit schied sich aus der Flüssigkeit ein gelber Feststoff aus, der abfiltriert und aus Eisessig umkristallisiert wurde,

Ausbeute: 40 g (20,3% d.Th.).

Schmp. 130-132°C (aus Eisessig), Lit. Schmp. 133°C ⁴⁷⁾

IR-Spektrum

3110, 1615, 1543, 1495, 1411, 1344, 1318, 1290, 1249, 1200,
1148, 1122, 1063, 975, 922, 865, 835, 825, 746, 722,
694 cm^{-1}

13. Versuch zur Darstellung von 2-(2,4-Dinitrophenylazo)- cyclohexanol 37

4 g (0,02 Mol) 36 wurden in 80 ml Eisessig unter leichtem Erwärmen gelöst und die Lösung von 2,4 g (0,02 Mol) 2-Amino-cyclohexanol 35 in 20 ml Eisessig und 10 ml Äthanol zuge-
tropft. Beim Eintropfen schlägt die grüne Farbe der Nitroso-
verbindung in Gelb-Braun um. Nach 2,5 Stdn. Kochen und 36-
stündigem Stehenlassen wurde durch Versetzen mit etwas Wasser
aufgearbeitet. Es schied sich eine schwarze, polymerenartige,
unlösliche Masse ab. Wahrscheinlich war es zur oxydativen
Zerstörung des Amins durch die Nitrosoverbindung gekommen.

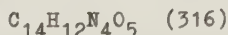
XVII. Spaltung von Azoalkohol 49 unter Zusatz von Zimtaldehyd

1,5 g (0,0058 Mol) Azoalkohol 49 wurden nach Lösen in 15 ml Acetonitril mit 1,5 ml Zimtaldehyd versetzt. Nach Verdampfen des Acetonitrils wurde in wenig Benzol aufgenommen und durch Säulenchromatographie aufgearbeitet. Säule: 30 cm lang, 2 cm Durchmesser, Adsorbens Aluminiumoxyd sauer (Woelm) zur Chromatographie, Aktivitätsstufe 1. Aus der ersten, rein gelben Zone wurden 0,3 g (23,4% d.Th.) Zimtaldehydphenylhydrazon isoliert, Schmp. 164-166°C (aus Cyclohexan), Lit. Schmp. 166-168°C⁴⁹). Der Mischschmelzpunkt mit einer authentischen Probe zeigte keine Depression, die IR-Spektren waren identisch.

XVIII. Spaltung von Azoalkoholen unter Zusatz von DNP

1. 1g (0,0039 Mol) Azoalkohol 49 wurde in 20 ml Äthanol gelöst und mit 50 ml einer etwa 0,25 molaren Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in konz. Phosphorsäure-Äthanol 3:2 (Johnson's Reagens)³³ versetzt. Nach kurzer Zeit trübte sich die klare Lösung und ein orangegelber Feststoff fiel aus. Nach kurzem Stehen wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 1,6 g (78% d.Th.) Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser wurde das Phenoxyacetaldehyd-DNPH analysenrein erhalten. Schmp. 129-130°C (aus Methanol), Lit. Schmp. 131°C⁵⁰) Mischschmelzpunkt: keine Depression.

Analyse



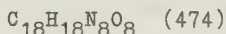
ber.:	C	53,16	H	3,79	N	17,72
gef.:	C	53,17	H	4,04	N	17,88

IR-Spektrum

3425, 3220, 3080, 2900, 1615, 1585, 1510, 1450, 1412, 1370, 1325, 1305, 1260, 1237, 1220, 1175, 1135, 1090, 1065, 1040, 1020, 1005, 991, 913, 900, 833, 810, 752, 740, 688cm^{-1}

2. 1g (0,005 Mol) Azoalkohol 53 in 20 ml Äthanol gelöst oder in Substanz wurde mit 40 ml Reagens nach Johnson (Molverhältnis 1:2) versetzt. Fast momentan trübte sich die Lösung und es fielen Kristalle aus, bzw. man brachte die feste Substanz durch gelindes Erwärmen mit dem Reagens in Lösung, worauf sofort die Kristallausscheidung begann. Nach Absaugen, Waschen mit Wasser und Alkohol und Trocknen erhielt man 1,9 g (82,6% d.Th.) orangegelbe Kristalle vom Schmp. $231-233^{\circ}\text{C}$ (Zers.), umkristallisiert aus Pyridin oder Dimethylsulfoxyd, Lit. Schmp. $233-234^{\circ}\text{C}$ (Zers.) ⁵¹⁾
Mischschmelzpunkt: keine Depression.

Analyse



ber.: C 45,57 H 3,79 N 23,62

gef.: C 45,24 H 4,05 N 23,12

IR-Spektrum

3220, 3050, 2890, 1615, 1585, 1518, 1480, 1455, 1412, 1370, 1355, 1325, 1296, 1255, 1218, 1125, 1075, 960, 923, 914, 843, 832, 763, 742, 728cm^{-1}

IX. Papierchromatographische Trennung von 2,4-Dinitrophenylhydrazonen

Die Spaltprodukte der Azoalkohole 48, 50 und 51 wurden nach der unter XVIII angegebenen Methode isoliert. Sie wurden in

Chloroform gelöst und absteigend an Chromatographiepapier (Binzer Nr.202, Hatzfeld/Eder) getrennt. Laufmittel war Dekalin, mit Dimethylformamid gesättigt. Das Papier wurde zunächst mit einer Lösung von Dimethylformamid/Aceton (1:1) getränkt, zwischen Filtrierpapier abgepreßt und kurz zum Verdunsten des Acetons aufgehängt. Die Laufzeit betrug etwa 6 Stdn. Danach wurde im Trockenschrank getrocknet und mit 2n Natronlauge entwickelt, wobei die zunächst gelben Dinitrophenylhydrazone in die violett gefärbten Salze der aci-Form übergehen. Durch Mitlaufen von Mischungen authentischen Materials wurden die erhaltenen Dinitrophenylhydrazone identifiziert.

XX. Säulenchromatographische Trennung von 2,4-Dinitrophenylhydrazonen

Das Adsorbens bestand aus einer Mischung von Kieselgel S für Säulenchromatographie (Riedel de Haen) und dem Filtrierungsmittel Celite 508 (Johns-Manville Intern.Corp. N.Y.) im Verhältnis 2:1. Als Fliesmittel diente Ligroin mit 4% Äther. Die Substanz, Azalkohol 51, wurde in Lösung von Benzol/Ligroin 1:2 aufgetragen. Die einzelnen Fraktionen zeigten im Rundfilterchromatogramm eine gute Anreicherung je einer Substanz in Fraktion 2 und 7. Diese Fraktionen wurden aus Äthanol/Wasser umkristallisiert und über Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum als 2,4-Dinitrophenylhydrazone von Aceton (Fraktion 2) und Formaldehyd (Fraktion 7) charakterisiert.

Schmp.Frakt.2: 124-125°C, Lit.Schmp. 126°C ⁵²⁾

Schmp.Frakt.7: 164-166°C, Lit.Schmp. 167°C ⁵²⁾

XXI. Spaltung von Azoalkohol 53 ohne Zusatz von DNP

0,5 g Azoalkohol 53 in 10 ml Äthanol wurden unter Stickstoff im Eisbad mit 15 ml konz. Phosphorsäure unter Rühren versetzt. Nach 3 Stdn. war die Farbe in Grün-Braun übergegangen. Es wurde mit 2n Natronlauge unter Kühlung neutralisiert (Farbaufhellung zu Gelb) und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach Waschen der Chloroform-Lösung mit Salzwasser wurde kurz über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel bei mäßiger Temperatur abgedampft. Der Rückstand war ein rotes, zähflüssiges Öl, das nicht zur Kristallisation zu bringen war. Nach den IR- und UV-Spektren war Adipindialdehyd-monophenylhydrazon entstanden.

C.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) H.MARXMEIER, Diss.Univ.Marburg 1962
- 2) F.R.JAPP, F.KLINGEMANN, Org.Reactions, Vol.10, 143ff
- 3) R.W.JACKSON, R.H.MANSKE, J.Amer.Chem.Soc.52, 5029 (1930)
- 4) R.P.LINSTEAD, A.B.L.WANG, J.Chem.Soc. 1937, 811
- 5) E.C.S.JONES, J.KENNER, J.Chem.Soc. 1930, 919
- 6) C.J.GOCHENOW, E.F.DEGERING, Pr.Ind.Acad.Sci.57, 88 (1948)
- 7) C.F.FEASLEY, E.F.DEGERING, J.Org.Chem. 8, 12 (1943)
E.BAMBERGER, J.FREI, Chem.Ber. 35, 82 (1902)
36, 3833 (1903)
A.HANTZSCH, H.KISSEL, Chem.Ber.32, 3137 (1899)
A.HANTZSCH, Chem.Ber. 33, 2542 (1900)
- 8) A.J.BELLAMY, R.D.GUTHRIE, J.Chem.Soc. 1965, 3528
G.V.FODOR, P.SZARVAS, Chem.Ber. 76, 334 (1943)
R.F.HUTTON, C.STEEL, J.Amer.Chem.Soc. 86, 745, (1946)
- 9) H.C.YAO, P.RESNICK, J.Amer.Chem.Soc. 84, 3514 (1962)
- 10) C.H.DE PUY, P.R.WELLIS, J.Amer.Chem.Soc. 82, 2909 (1960)
- 11) R.H.WILLEY, C.H.JARBOE jr., J.Amer.Chem.Soc.77, 403 (1955)
- 12) S.GABRIEL, Chem.Ber. 47, 3028 (1914)
E.BARNETT, Proc.Chem.Soc.28, 259 (1912)
G.BENOIT, Bull.soc.chim.France 1939, 708
1947, 242
A.K.PLISSOW, Ukrainskii Khem.Zhurnal 3, No.1, 125 (1928)
zit.Zentralblatt 1930, I, 2867
G.GEVER, J.Amer.Chem.Soc. 76, 1283, (1954)
G.GEVER u.Mitarb., J.Amer.Chem.Soc. 77, 2277 (1955)
- 13) T.TAGUCHI, J.ISHIBASHI, T.MATSUO, M.KOJIMA, J.Org.Chem.
29, 1097 und 1104 (1964)

- 14) G.GEVER, K.HAYES, J.Org.Chem. 14, 813 (1949)
N.RABJOHN, M.S.COHEN, J.Amer.Chem.Soc. 76, 1282 (1954)
R.GOESL, A.Meuwsen, Chem.Ber. 92, 2521 (1959)
J.C.HOWARD und Mitarb., J.Org.Chem. 26, 1082 (1961)
- 15) L.BALBIANO, Gazz.chim.ital. 17, 240 (1887)
- 16) E.ROITHNER, Monatsh. 15, 674 (1894)
- 17) D.ZANDER, Examensarbeit Univ.Marburg 1966
- 18) I.L.FINAR, K.E.GODFREY, J.Chem.Soc. 97, 1788 (1910)
- 19) R.H.POIRIER, E.J.KAHLER, F.BENINGTON, J.Org.Chem. 17,
1437 (1952)
- 20) D.R.BOYD, E.R.MARLE, J.Chem.Soc. 97, 1788 (1910)
- 21) G.H.COLEMAN, H.F.JOHNSTONE, Org.Synth. Coll.Vol.I,
151 (1932)
- 22) S.G.COHEN, C.H.WANG, J.Amer.Chem.Soc. 75, 5504 (1953)
- 23) L.BRUNEL, Ann.chim.et phys. 8 6, 221 (1905)
- 24) R.A.ABRAMOVITCH, K.SCHOFIELD, J.Chem.Soc. 1955, 2326
- 25) H.REICH, K.F.CRANE, S.J.SANFILIPPO, J.Org.Chem. 18, 822 (1953)
- 26) W.STUEHMER, E.A.ELBRAECHTER, Arch.Pharm. 285, 161 (1952)
- 27) N.A.B.WILLSON, J.READ, J.Chem.Soc. 1935, 1272
- 28) O.NEUNHOEFFER, W.RUSKE, Liebigs Ann.Chem. 610, 152 (1957)
- 29) E.BAMBERGER, Chem.Ber. 36, 3818 (1903)
- 30) R.E.PARKER, N.S.ISAACS, Chem.Rev. 59, 737 (1959)
- 31) E.FISCHER, W.EHRHARD, Liebigs Ann.Chem. 199, 331 (1879)
- 32) J.W.WALKER, Chem.Ber. 69, 1280 (1896)
- 33) G.D.JOHNSON, J.Amer.Chem.Soc. 73, 5888 (1951)

- 34) L.HORNER, W.KIRMSE, Liebigs Ann.Chem.597, 48 (1955)
- 35) J.D.ROBERTS, CH.GREEN, Ind.eng.Chem.Anal.18, 335 (1946)
- 36) A.WOHL, H.SCHWEITZER, Chem.Ber.39, 890 (1923)
- 37) C.A.GROB, W.BAUMANN, Helv.Chim.Acta 38, 594 (1955)
- 38) R.PUMMERER, J.BINAPFL, Chem.Ber.54, 2768 (1921)
- 39) A.HANTZSCH, A.BURAWOY, Chem.Ber.63, 1760 (1930)
- 40) G.B.PAYNE, C.W.SMITH, J.Org.Chem.22, 1682 (1957)
- 41) R.R.READ, R.M.FREER, J.Amer.Chem.Soc.48, 1401 (1926)
- 42) G.MAIER, H.HEPP, Angew.Chem.77, 967 (1965)
- 43) T.TSUJI, Tetrahedron Lett. 1966, 2413
- 44) R.ODA, M.H.HATA, Nippon Kagaku Zasshi 82, 1426 (1961)
- 45) H.J.ROTH, Arch.Pharm. 292, 76 (1959)
- 46) S.WINSTEIN et al., J.Amer.Chem.Soc.70, 820 (1948)
- 47) W.BORSCHKE, Chem.Ber.56, 1488 (1923)
- 48) O.NEUNHOEFFER, W.RUSKE, Liebigs Ann.Chem.610, 152 (1957)
- 49) C.J.SCHMIDLE, P.G.BARNETT, J.Amer.Chem.Soc.78, 3209 (1956)
- 50) L.A.JONES, C.K.HANCOCK, R.B.SELIGMAN, J.Org.Chem.26
228 (1961)
- 51) H.J.STEINER, R.H.SNYDER, J.Amer.Chem.Soc.80, 3064 (1958)
- 52) J.H.ROSS, Analyt.Chem.25, 1288 (1953)

Lebenslauf

Als drittes von sechs Kindern wurde ich am 17.2.1937 in Rheine/Westf. geboren. Mein im September 1962 gestorbener Vater, Dr.med.Wilhelm Kempmann, war damals Chefarzt der inneren Abteilung des Krankenhauses in Rheine, meine Mutter die Hausfrau Inge Kempmann, geb. Coenen.

Nach dreijährigem Besuch der Volksschulen in Rheine/Westf. und Mesum kam ich Ostern 1947 auf das altsprachliche Gymnasium Dionysianum in Rheine, wo ich Ostern 1956 das Abitur machte.

Im Sommersemester 1956 immatrikulierte ich mich an der Universität Göttingen, bekam dort erst im dritten Semester einen Arbeitsplatz und legte im Februar 1961 die Diplomchemiker-Vorprüfung ab.

Ab Sommersemester 1961 setzte ich mein Studium an der Universität Marburg/Lahn fort. Nach bestandener mündlicher Diplomprüfung im Dezember 1962 arbeitete ich im Rahmen der Diplomarbeit über die "Synthese der Anschütz-Säure" bis zum Mai 1964. Von Juli 1964 bis Juli 1967 war ich unter der Leitung von Herrn Professor Dr. E.Pfeil mit der vorliegenden Dissertation beschäftigt.

